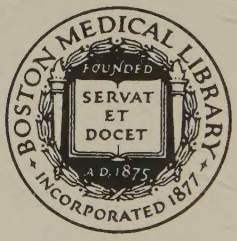
BOSTON
MEDICAL LIBRARY



IN THE
Francis A. Countway
Library of Medicine
BOSTON

9 GB 22

Lehrbuch der Elektrochemie

von

Dr. Max Le Blanc
Ordentl. Professor und Direktor des physikalisch-chemischen Instituts
an der Universität Leipzig

Neunte und zehnte neubearbeitete Auflage

Mit 32 Abbildungen

Barkan

Leipzig
Verlag von Oskar Leiner
1922

BOSTON MEDICAL LIBRARY
IN THE
FRANCIS A. COUNTWAY
LIBRARY OF MEDICINE

Alle Rechte vorbehalten,
besonders das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen.

Copyright 1922 by Oskar Leiner, Leipzig (Germany).

Maschinensatz und Druck von Oskar Leiner in Leipzig. 41582

QD
553
L433L

Seinem verehrten Lehrer

Herrn

Professor Dr. W. Ostwald

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage.

Vorliegendes Werk wurde im wesentlichen während des Wintersemesters 1894/95, in dem ich ein Kolleg über Elektrochemie las, fertiggestellt. Es ist in erster Linie für Studierende der Naturwissenschaft und solche bestimmt, die nach vollendetem Studium bereits in der Praxis stehen; weiterhin aber für jeden, der sich für Elektrochemie interessiert. Ich habe mich bemüht, nach Möglichkeit allgemeinverständlich zu schreiben, möchte aber bemerken, daß für den, der mit geringen Vorkenntnissen an das Lesen des Buches herantritt, ein ernstes Studium erforderlich ist, um rechten Nutzen davon zu haben. Es gibt in der neuen Elektrochemie gewisse Anschauungsweisen, die sich ein jeder zu eigen machen muß, und dieses völlige Aneignen geht eben nicht ohne Arbeit.

Leipzig, Ende September 1895.

M. Le Blanc.

Vorwort zur neunten und zehnten Auflage.

Nachdem innerhalb der beiden letzten Jahre zwei Auflagen vergriffen worden sind, erschien es schon aus Rücksichten auf den Preis des Buches zweckmäßig, nun eine Doppelauflage herauszubringen. Durchgreifende Änderungen hat der Inhalt der neuen Auflage infolge der Kürze der verflossenen Zeit naturgemäß nicht erfahren; immerhin wird der aufmerksame Leser erkennen, daß die wichtigeren neuesten Fortschritte Erwähnung gefunden haben.

Von Übersetzungen sind eine englische von der ersten und vierten Auflage, eine italienische von der zweiten, eine französische von der dritten und eine russische von der vierten erschienen.

Für die Unterstützung beim Lesen der Korrekturen spreche ich meinen Assistenten, den Herren Dr. Rühle und Dr. Kröger, herzlichen Dank aus.

Leipzig, Ende September 1921.

M. Le Blanc.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Grundbegriffe der Elektrizitätslehre. Wärmewirkung des elektrischen Stromes. Elektronentheoretische Betrachtungen . . . . . 1—33

Energie, Arbeit, Stromstärke, elektromotorische Kraft, Widerstand 1. Positive und negative Elektrizitätsmengen. Das Elektron. Konstitution der Atome 13. Elektrisches Wärmeäquivalent 18. Elektrischer Ofen und seine technische Bedeutung 20. Entladungsvorgänge in Gasen 25.

II. Entwicklung der Elektrochemie bis gegen Ende des 19. Jahrhunderts . . . . . 33—52

Ansichten über den Vorgang bei der Elektrolyse 46. Zusammenhang zwischen chemischer und elektrischer Energie 50.

III. Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius . . . 52—58

IV. Die Wanderung der Ionen . . . . . 58—80

V. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte . . . . . 80—163

Spezifische und äquivalente Leitfähigkeit 80. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten. Echte Säuren und Pseudosäuren 83. Bestimmung der Dissoziationskonstanten vermittelst Leitfähigkeitsversuchen; Methode von Kohlrausch; Methode von Nernst und Haagn 92. Beziehungen zwischen Dissoziationskonstanten und chemischer Konstitution 103. Wanderungsgeschwindigkeiten und Konstitution einzelner Ionen 105. Absolute Ionengeschwindigkeiten 111. Elektrolytischer Reibungswiderstand 115. Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes 116. Einzelne empirische Regeln 118. Leitfähigkeit, Dissoziationsgrad und Konstitution des Wassers. Einfluß der Belichtung. Chemische Aktivität. Hydroperoxyd 120. Übersättigte Lösungen 122. Temperaturkoeffizient. Dissoziationswärme 122. Einfluß des Druckes 127. Elektrostriktion 128. Gemische von Lösungen; Isohydrische Lösungen. Anwendung der Leitfähigkeit zur chemischen Analyse und Konstitutionsbestimmung 129. Gesetzmäßigkeit bei der Ionenspaltung; Reaktionsfähigkeit der Elektrolyte 134. Andere Lösungsmittel als Wasser. Dielektrizitätskonstante und Dissoziationsvermögen 135. Innere Reibung und Leitvermögen in organischen Lösungsmitteln 147. Leitfähigkeit von reinem Hexan und von Hexanlösungen. Belichtungseffekte 149. Leitfähigkeit von Schmelzen 151. Leitfähigkeit fester Salze 154. Leitfähigkeit von Salzdämpfen 158. Unipolare Leitung 159. Technische Bedeutung 161.

VI. Elektrische Endosmose. Wanderung von suspendierten Teilchen und Kolloiden . . . . . 163—167

VII. Elektromotorische Kräfte . . . . . 168—306

Bestimmung der elektromotorischen Kräfte 168. Umkehrbare und nicht umkehrbare Ketten 170. Zusammenhang

Seite

zwischen chemischer und elektrischer Energie 172. Elektrolytische Lösungstension 182. Berechnung von elektromotorischen Kräften, die an der Grenzfläche umkehrbarer Elektroden auftreten 188.

Konzentrationsketten 190—224. 1. Verschiedene Konzentrationen der elektromotorisch wirksamen Stoffe, welche die Elektroden bilden 190. 2. Verschiedene Ionenkonzentrationen 204. Verwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren 217. 3. Konzentrations-Doppelketten 219.

Flüssigkeitsketten 224—232.

Allgemeine Betrachtungen über Konzentrations- und Flüssigkeitsketten 232—235.

Thermoketten. Spannungsgesetz. Volta-effekt und lichtelektrische Empfindlichkeit 235—240.

Photoketten 240—242.

Chemische Ketten 242—244.

Bestimmung einzelner Potentialunterschiede. Elektrische Grenzkräfte 244 bis 269. Spannungsreihe der Radioelemente; Isotope 267. Einfluß negativer Ionen auf den Potentialsprung: Metall/Metallsalzlösung 268.

Ketten, bei denen die elektromotorisch wirksamen Stoffe nicht Elemente sind 269—276.

Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht 277—286.

Allgemeine Betrachtungen über Oxydations- und Reduktionsvorgänge. Verwertung chemischer Umsetzungen zur Herstellung galvanischer Elemente. Die Akkumulatoren 286—300. Die Akkumulatoren 295.

Potentialbildung an den Elektroden. Freiwillige Entwicklung von Sauerstoff und Wasserstoff 300—304.

Zwitterelemente 304—306.

VIII. Elektrolyse und Polarisation . . . . . 306—359

Methoden zur Bestimmung der Polarisation 307. Allgemeine Theorie über den Verlauf elektrochemischer Reaktionen und die dabei auftretenden Polarisationen. Passivitätserscheinungen 309. Zersetzungswerte. Primäre und sekundäre Wasserzersetzung 327. Bedeutung des Elektrodenpotentials für elektrolytische Trennungen, sowie für die Darstellung neuer Verbindungen. Katalytische Wirkungen 346. Zersetzungswerte und Löslichkeit 353. Elektrolyse mit Wechselstrom 354. Elektrolyse ohne Elektroden 356. Elektrostenolyse 358.

Zwei Tabellen 360

Autorenregister . . . . . 361—366

Sachregister . . . . . 367—370

I.

Grundbegriffe der Elektrizitätslehre. Wärmewirkung des elektrischen Stromes. Elektronentheoretische Betrachtungen.

Ehe wir in das eigentliche Studium der Elektrochemie eintreten, erscheint es zum besseren Verständnis zweckmäßig, uns über die elektrischen Grundbegriffe Klarheit zu verschaffen.

Energie, Arbeit, Stromstärke, elektromotorische Kraft, Widerstand. Eine hervorragende Rolle im Leben des Menschen spielt die Energie. Werden Lebensmittel oder Kohlen gehandelt, so hat der Käufer das wesentlichste Interesse an den Energiemengen, die er erhält. Auch bei Abgabe von elektrischem Strom kommt es in erster Linie dem Abnehmer auf die Menge elektrischer Energie an, die er erhalten soll, und danach bemißt sich der Preis, den er zu zahlen hat. Wir können fünf Hauptarten von Energie unterscheiden, die ineinander umwandelbar sind:

1. Mechanische Energie,
2. Wärme-Energie,
3. Elektrische Energie,
4. Chemische Energie,
5. Strahlende Energie,

Wenn man auch Energien und Arbeiten mit denselben Maßeinheiten mißt, so sind die Begriffe Energie und Arbeit doch nicht gleichbedeutend[1]). Eine Energieangabe bezieht sich stets auf einen Zustand, eine Arbeitsangabe auf eine Zustandsänderung. Nach dieser Festsetzung besteht das Merkmal der Unterscheidung von Energie und Arbeit darin, daß sich die Energieangabe auf einen Zeitpunkt, die Arbeitsangabe auf einen Zeitabschnitt bezieht. Gibt ein System Energie ab, so bezeichnet man als Abnahme seiner Energie den in Arbeitseinheiten gemessenen Betrag aller Wirkungen, die bei diesem Vorgang außerhalb des Systems hervorgebracht werden. Durch derartige Messungen können also nur Energieänderungen definiert werden; um den Energieinhalt

[1]) Z. f. Elektroch. **17**, 920. 1911.

eines Systems zu erhalten, ist es außerdem nötig, den Zustand des Systems zu bestimmen, dem die Energie Null zugeschrieben werden soll. Für manche Energieformen ergibt sich die Wahl dieses Nullzustandes in ungezwungener Weise dadurch, daß eine weitere Verringerung dieser Energieform von diesem Zustand aus nicht mehr möglich ist.

Einschränkend muß bemerkt werden, daß der Sprachgebrauch nur die Übertragungen der mechanischen und elektrischen Energie als Arbeiten bezeichnet; bei den anderen Energieformen ist diese Ausdrucksweise nicht üblich.

Als Einheit der mechanischen Arbeit bezeichnet man in der Technik die Arbeit, die nötig ist, um ein Kilogrammgewicht 1 *m* hoch zu heben. In der Wissenschaft ist neben dem *g · cm*-System, das dem technischen *kg · m* analog ist, das sogenannte Centimeter-Gramm-Sekunden-System (C.-G.-S.-System) in Gebrauch, und nach ihm gilt als Arbeitseinheit (Erg) jene Arbeit, welche man erhält, wenn die Krafteinheit (Dyne) über die Längeneinheit (*cm*) wirkt. Als Krafteinheit ist die Kraft gewählt, die der Grammasse in der Sekunde die Beschleunigung von 1 *cm* erteilt. Man hat Gramm m a s s e und Gramm g e w i c h t scharf voneinander zu unterscheiden. Die Masse eines Körpers ist unveränderlich, und ihre Einheit, d. i. die Grammasse, wird uns dargestellt durch die Masse eines Wasserwürfels von 1 *cm* Kantenlänge bei 4° C[1]). Weiterhin kann die Masse jedes Körpers, die bei gleichen wirkenden Kräften dieselbe Beschleunigung wie obiger Wasserwürfel erfährt, als Masseneinheit bezeichnet werden. Das Grammgewicht ist dagegen auf der Oberfläche der Erde veränderlich und stellt eine Kraft vor, nämlich die, mit der die Grammasse von der Erde angezogen wird. Da nun ein Körper durch die Erdanziehung unter der Breite von 45° eine Beschleunigung von 980,6 *cm* in der Sekunde erhält, so ist 1 Grammgewicht = 980,6 Dynen und die technische Arbeitseinheit 1 *kg · m* = 10^5 *g · cm* = 10^5 · 980,6 Erg.

Nach einer solchen Festsetzung kann man in einem gegebenen Falle die Menge der mechanischen Energie in den gewählten Maßeinheiten angeben und ist dadurch in den Stand gesetzt, verschiedene derartige Energiemengen zu messen und miteinander zu vergleichen. Für die Wärme wollen wir als Einheit diejenige Menge wählen, welche nötig ist, um 1 *g* Wasser von 15° um 1° zu erwärmen; man hat ihr den Namen Kalorie (cal) gegeben.

---

[1]) Tatsächlich gilt als Masseneinheit der tausendste Teil eines in Paris befindlichen Stückes Platin, das sehr nahe tausendmal so groß ist wie obige theoretische Einheit.

Hat man für zwei Arten von Energie Maßeinheiten festgesetzt, so kann man weiterhin, unter Voraussetzung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, leicht ausfindig machen, wie viel Einheiten der einen Energie eine Einheit der zweiten Energie geben. Durch das Experiment hat man ermittelt, daß 42 677 $g \cdot cm$ $= 4{,}184 \cdot 10^7$ Erg in Wärme umgewandelt 1 cal liefern[1]). Man nennt diese Zahlen das mechanische Wärmeäquivalent.

Auf ähnliche Weise hat man nun in bezug auf alle fünf Energien zueinander zu verfahren; doch sind vorläufig nur noch für die elektrische Energie Einheiten festgesetzt worden, so daß wir, abgesehen von dem mechanischen Wärmeäquivalent, noch von einem elektrischen Wärmeäquivalent und von einem mechanisch-elektrischen Äquivalent sprechen dürfen. Diese Größen werden wir bald kennen lernen.

Wir können uns hier mit der Tatsache der Umwandlung begnügen und brauchen uns nicht auf die Frage einzulassen: unter welchen Umständen gehen die verschiedenen Energien ineinander über. Dagegen wollen wir untersuchen, was geschieht, wenn zwei Gebilde im Besitz verschiedener Mengen der gleichen Energie miteinander so in Berührung kommen, daß ein Übergehen der Energie von dem einen Körper zu dem anderen möglich wird. Wir wollen diese Betrachtung an der Volumenenergie zweier Gase durchführen.

Fig. 1.

Stellen wir uns ein Gefäß mit starren Wänden in beistehender Form (Fig. 1) vor. Der Stempel C sei beweglich, links vom Stempel befinde sich Wasserstoffgas, rechts Stickstoff. Wird von beiden Gasen der gleiche Druck auf den Stempel ausgeübt, so bleibt er in Ruhe, und es findet keine Energieübertragung von dem einen auf das andere Gas statt. Wir sehen also, daß der Energieübergang von den Energiemengen, die miteinander in Berührung kommen, gänzlich unabhängig ist. Das Gas rechts besitzt ja einen sehr viel größeren Energieinhalt als das links, und wir können ihn uns, indem wir das Volum größer wählen, noch beliebig erhöht denken. Ändern wir aber die Dichte eines der beiden Gase und damit den Druck, so gerät der Stempel sofort in Bewegung, das Volum des dichteren Gases vergrößert sich, das Gas verliert Volumenergie, das des andern verkleinert sich, dieses gewinnt Volumenergie, und Gleichgewicht tritt erst ein, wenn der von beiden Gasen auf den Stempel aus-

---

[1]) Verhdlgn. d. D. Physik. Ges. 1919, 25.

geübte Druck gleich geworden ist. Da wir uns jede Menge Volumenergie durch das Produkt $p \cdot v$ ausgedrückt denken können, so stellt sich uns die Energie als ein Produkt zweier Faktoren dar, Energie $= p \cdot v$. Der eine Faktor p besitzt, wie wir gesehen haben, die wichtige Eigenschaft, das Gleichgewicht zu regeln, und wir nennen diese Größe die Intensitätsgröße; die andere Größe v ist dann einfach gleich $\frac{\text{Energie}}{\text{Intensität}}$, sie bestimmt die Menge Energie, die bei gegebener Intensität einem Gebilde zukommt, und heißt die Kapazitätsgröße; in diesem Falle ist sie als Volum besonders anschaulich.

Man hat für verschiedene Energiearten eine solche Zerlegung in zwei Faktoren vornehmen können, was sich als sehr zweckmäßig erwiesen hat, denn das Verständnis und die Beherrschung der Erscheinungen wird dadurch außerordentlich erleichtert. Auch die elektrische Energie kann als das Produkt zweier bekannter Faktoren angesehen werden; ich nenne sie schon jetzt: elektrische Energie $= E \cdot Q$. Man nennt E die elektromotorische Kraft, die Spannung oder auch Potentialdifferenz, und Q die bewegte Elektrizitätsmenge. Erstere Größe stellt die Intensitätsgröße, letztere die Kapazitätsgröße dar, wie aus den folgenden Seiten ersichtlich wird.

Da wir keinen Sinn für die elektrischen Erscheinungen haben, so sind die elektrischen Grundbegriffe nicht so sinnfällig wie etwa die Grundbegriffe bei den mechanischen Energien. Um mit ihnen sicher arbeiten und sich etwas unter ihnen vorstellen zu können, ist es nötig, die Wirkungen der elektrischen Energie experimentell zu studieren. Auch mit dem Begriff einer Arbeitseinheit oder dem eines Meters könnte man keine Vorstellung verknüpfen, wenn man nicht die Wirkung einer Arbeitseinheit gespürt und die Länge gesehen hätte, die man mit dem Namen Meter belegt hat.

Nehmen wir ein Gefäß, das durch eine poröse Tonplatte, ein sogenanntes Diaphragma, in zwei Teile geteilt ist, gießen in den einen Teil eine Kupfersulfatlösung, in den anderen Teil eine Zinksulfatlösung und stecken einen Kupferstreifen in die Kupfer-, einen Zinkstreifen in die Zinklösung, so haben wir eine Anordnung, die man ein galvanisches Element nennt. Verbinden wir den Kupfer- und den Zinkstreifen, den positiven und negativen Pol des Elementes, durch einen Metalldraht, so erwärmt sich der Draht. Bringen wir eine Magnetnadel in die Nähe des Drahtes, so wird sie aus ihrer Lage abgelenkt, und zerschneiden wir endlich den Draht und befestigen an den beiden Enden zwei Platinplatten, die, ohne sich gegenseitig zu berühren,

in eine Kupfersalzlösung tauchen, so nehmen wir auf der einen Platinplatte eine Ausscheidung von metallischem Kupfer wahr. Aus diesen Beobachtungen müssen wir schließen, daß in dem Verbindungsdraht irgend etwas vor sich geht, denn wir nehmen jetzt bestimmte Wirkungen wahr, die, bevor wir den Kupfer- und den Zinkstreifen durch einen Draht verbanden, nicht vorhanden waren. Wir fassen die Gesamtheit dieser Erscheinungen, die wir stets in der gleichen Weise von neuem hervorrufen können, kurz zusammen und sagen: es fließt ein elektrischer Strom durch den Draht.

Von vornherein ist es ja denkbar, daß es auch einen Draht gibt, der zwar z. B. die Magnetnadel ablenkt, aber sich nicht erwärmt, der also nicht alle Eigenschaften des soeben besprochenen elektrischen Stromes zeigt, und dies ist auch früher von manchen vermutet worden. Tatsächlich ist dies nicht der Fall. Wir wissen aus langer Erfahrung, daß, wenn ein Draht eine der obigen drei Wirkungen zeigt, er auch stets die beiden anderen sowie noch eine Reihe weiterer zeigt, die uns hier nicht interessieren. Daß manche Erscheinungen unter Umständen der Beobachtung entzogen werden können, ist eine Sache für sich.

Durch passende Anordnung können wir die Eigenschaften des elektrischen Stromes kennen lernen. Vertauschen wir, indem wir den Draht in seiner Lage belassen, die Verbindungen der beiden Pole mit den Drahtenden, so nehmen wir wiederum dieselben Erscheinungen wahr, nur mit dem Unterschiede, daß die Magnetnadel nach der entgegengesetzten Richtung ausschlägt, und daß sich Kupfer auf dem anderen Platinblech niederschlägt. Wir können demnach von einer Richtung des elektrischen Stromes sprechen.

Als das Nächstliegende erscheint nun weiterhin, zu untersuchen, ob der Ausschlag der Magnetnadel oder die in einer bestimmten Zeit ausgeschiedene Kupfermenge stets gleich bleibt, bzw. wovon die Änderung abhängt. Zu dem Zweck verlängern wir den eingeschalteten Draht und finden, daß jetzt die in derselben Zeit ausgeschiedene Kupfermenge geringer geworden ist; bei einer Verkürzung des Verbindungsdrahtes wird sie dagegen größer. Daraus müssen wir den Schluß ziehen, daß der elektrische Strom eine von den gegebenen Umständen abhängige Stärke hat; wir bekommen den Begriff der Stromstärke. Wodurch ist die Stromstärke geringer geworden? Dadurch, daß wir den Draht verlängert haben. Und wodurch größer? Dadurch, daß wir ihn verkürzt haben. Der Draht bietet also dem Durchgang des Stromes ein Hindernis, und wir sagen, der Draht besitzt einen gewissen Widerstand.

Je größer der Widerstand, desto kleiner wird die Stromstärke, haben wir gefunden. Es entsteht nun die Frage, ob es irgendein Mittel gibt, die Stromstärke auch bei gleichbleibendem Widerstand zu ändern. Das Experiment antwortet mit Ja. Verwenden wir statt des einen elektrischen Elementes deren zwei, indem wir den Zinkstreifen des einen mit dem Kupferstreifen des anderen verbinden, so bekommen wir jetzt (wo der Widerstand des Kreises durch Hinzukommen der zweiten Zelle sich sogar noch erhöht hat) eine viel größere Stromstärke. Man hat den Eindruck, als ob sich der Druck, mit dem der elektrische Strom durch den Draht getrieben wird, geändert habe, und man kommt so dazu, von einer elektromotorischen Kraft (EK) des Stromes zu sprechen.

Nach den gegebenen Ausführungen dürften die Worte Stromstärke, Widerstand, elektromotorische Kraft nicht mehr leere Begriffe sein, sondern anschauliche Bedeutung haben. Wir müssen nun dazu schreiten, Einheiten für diese Größen festzusetzen, aber wir wollen nicht den wirklich gegangenen, sondern einen weit einfacheren Weg gehen. Die elektromotorische Kraft, die ein oben beschriebenes Element, das nach seinem Erfinder Daniell-Element genannt wird, bei gleicher Konzentration der Zink- und Kupfersulfatlösung besitzt, setzen wir = rund 1,10 Einheiten und geben der Einheit den Namen Volt; für die Einheit des Widerstandes nehmen wir den Widerstand, den eine Quecksilbersäule von 106,3 *cm* Länge und 1 *qmm* Querschnitt bei 0° besitzt, sie hat den Namen Ohm, und als Einheit der Stromstärke bezeichnen wir die, durch welche in der Sekunde 0,3294 *mg* Kupfer aus einer passend hergestellten Kupfersulfatlösung ausgeschieden werden; sie heißt ein Ampere[1]). Weswegen gerade diese Größen als Einheiten genommen worden sind, braucht uns hier nicht zu kümmern; das ist ein besonderes Kapitel in der Geschichte der reinen Elektrizitätslehre.

Wir wissen schon, daß die Stromstärke einerseits von der elektromotorischen Kraft, anderseits vom Widerstande abhängig ist. Ohm hat die Annahme gemacht, die sich weitgehend bewährt hat, daß die Stromstärke direkt proportional der elektromotorischen Kraft und umgekehrt proportional dem Widerstande ist. Wir können schreiben

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{Elektromotorische Kraft}}{\text{Widerstand}} \cdot k,$$

[1]) Die Bezeichnungen Volt, Ohm, Ampere, Coulomb, Farad und F (siehe später) sind abgeleitet von Volta, Ohm, Ampere, Coulomb, Faraday, Männern, die sich um die Entwicklung der Elektrizitätslehre große Verdienste erworben haben.

wo k einen Proportionalitätsfaktor bedeutet, der von den gewählten Einheiten abhängig ist[1]). Die Einheiten sind so gewählt, daß, wenn in einem Stromkreise die elektromotorische Kraft 1 Volt vorhanden ist und der Widerstand 1 Ohm beträgt, die Stromstärke gerade 1 Ampere ausmacht. Demnach ist

$$\text{Ampere} = \frac{\text{Volt}}{\text{Ohm}},$$

der Proportionalitätsfaktor ist in diesem Falle gleich 1.

Wir sind nun in der Lage einzusehen, wie man unbekannte elektromotorische Kräfte oder Widerstände bestimmt. Wie man die Stromstärke J mißt, ist ja ohne weiteres klar: man wiegt die in der Zeiteinheit ausgeschiedene Kupfermenge in Milligrammen, und diese dividiert durch 0,3294 gibt die Stromstärke in Ampere. Wollen wir den Widerstand eines Stromkreises finden, so nehmen wir etwa ein Daniell-Element, das 1,10 Volt besitzt, und messen die Stromstärke. Sie habe den Betrag 0,001 Ampere, dann muß nach dem Ohmschen Gesetz der Widerstand

$$R = \frac{1{,}10 \text{ Volt}}{0{,}001 \text{ Ampere}} = 1100 \text{ Ohm}$$

sein. Schalten wir in denselben Stromkreis, ohne den Widerstand zu ändern, statt des Daniell eine unbekannte elektromotorische Kraft E ein, so können wir durch neue Messung der Stromstärke E leicht in Volt ausdrücken. Ergibt sich für die Stromstärke beispielsweise 0,01 Ampere, so ist

$$E = 0{,}01 \text{ Ampere} \cdot 1100 \text{ Ohm} = 11{,}0 \text{ Volt}.$$

Um zu einer noch klareren Anschauung in betreff des elektrischen Stromes zu gelangen, wollen wir die Analogie mit einem Flüssigkeitsstrom verwerten. Der elektromotrischen Kraft entspricht der Druck, dem elektrischen Widerstand der Reibungswiderstand des Wassers, der elektrischen Stromstärke die Wasserstromstärke. Wenn man sagt, der Fluß besitzt eine gewisse Stromstärke, so heißt das, in der Zeiteinheit geht eine gewisse Menge Wasser durch den Querschnitt. Die Einheit der Stromstärke beim Wasser ist in der Wissenschaft nicht festgesetzt worden, man könnte etwa die Stromstärke eins nennen, bei der in der Zeiteinheit 1 *ccm* Wasser durch den Querschnitt hindurchgeht. Wie wir aber beim Wasserstrom von einer Wasser-

---

[1]) Die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes ist neuerdings bis zu Stromdichten von $10{,}5 \cdot 10^4$ Ampere pro *qmm* experimentell nachgewiesen worden (von Traubenberg, Physik. Z. **18**, 75. 1917).

menge sprechen, so werden wir zweckmäßig auch beim elektrischen Strom von einer Elektrizitätsmenge sprechen und wir sagen: bei der Stromstärke ein Ampere geht die Elektrizitätsmenge eins = 1 Coulomb in der Zeiteinheit durch den Querschnitt. Die gesamte während eines Zeitabschnittes durch den Querschnitt eines Leiters gegangene Elektrizitätsmenge bekommen wir demnach durch Multiplikation der Stromstärke mit der Zeit.

In jeder Physikvorlesung wird folgender Versuch vorgeführt: Durch ein ziemlich enges Rohr wird Wasser unter einem bestimmten Druck getrieben, an verschiedenen Punkten des Rohres sind Wasserstandsrohre angebracht (Fig. 2): die Standhöhe des Wassers gibt den Druck an, mit dem das Wasser an der betreffenden Stelle noch durch das Rohr getrieben wird. Betrachten wir den Teil des Rohres von a bis b, so ist der Druck von H bis zu h gefallen, mit letzterem Druck tritt die Flüssigkeit aus dem Rohre aus. Die Arbeitsmenge, die man gewinnen kann, wenn eine Wassermenge M unter dem Druck p (pro Quadratzentimeter) durch ein Rohr sich bewegt, ist $M \cdot p$. Während sich die Wassermenge M von a bis b bewegt hat, ist also ihre Leistungsfähigkeit von $M \cdot H$ auf $M \cdot h$ gesunken. Die Energiemenge $M \cdot (H - h)$ ist dazu verbraucht worden, um die Reibung zu überwinden, d. h. sie ist in Wärme umgewandelt worden, die sich in der Umgebung zerstreut hat und für uns verloren ist. Nur die Arbeitsmenge $M \cdot h$ steht uns zu freier Verfügung, diese können wir zum Treiben von Turbinen usw. verwerten. Es ist ohne weiteres klar, wie sehr es auf den Durchmesser des Zuleitungsrohres ankommt. Je größer dieser ist, desto geringer ist die Reibung, und desto mehr Arbeit wird zum Gebrauch bleiben.

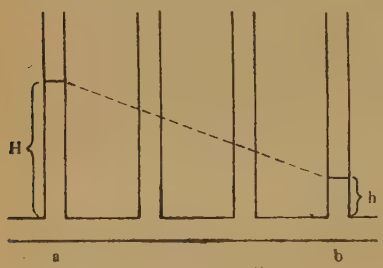


Fig. 2.

Ähnliche Verhältnisse finden wir beim elektrischen Strom. Der Draht $A\ B$ (Fig. 3) stelle einen ausgespannten Stromkreis vor mit einer im Punkt A vorhandenen EK. Ebenso wie wir beim Wasser den Druck durch Wasserstandsrohre oder Manometer bestimmen, können wir hier den elektrischen Druck oder das Potential durch Elektrometer (siehe später) messen. Wir finden für A das Potential E, für B dagegen 0, wenn B mit der Erde leitend verbunden ist. Weiterhin, genau so wie oben, ver-

fügen wir, wenn wir die Elektrizitätsmenge Q durch den Stromkreis hindurchgehen lassen, in A über die elektrische Energie EQ, in B über 0. Die gesamte Energie EQ ist auf dem Wege in Wärme verwandelt worden und für uns verloren gegangen. Verlangen wir jedoch an irgendeinem Punkte des Stromkreises eine Arbeitsleistung, z. B. durch Zersetzung einer Lösung, so können wir fast die gesamte elektrische Energie in nutzbare Arbeit umwandeln, und zwar ist es ganz gleichgültig, an welcher Stelle wir die Arbeit leisten lassen; nur ein kleiner Teil, der vom gewählten Material, seinem Querschnitt usw. abhängig ist, geht für uns stets als Wärme verloren. Schalten wir die Lösung etwa in C ein, so zeigt uns das Elektrometer untenstehenden Abfall (Fig. 4) an, wenn zur Zersetzung der Lösung nahezu das gesamte im Punkt A vorhandene Potential benötigt wird. Fig. 5 zeigt uns den Abfall des Potentials, wenn der Arbeitsverbrauch nur halb so groß ist. Analog können wir auch die beim vorher betrachteten Wasserstrom verloren gegangene Energiemenge $M \cdot (H—h)$ fast ganz in nutzbare Arbeit umsetzen. Schließen wir z. B. das Rohr

Fig. 3.

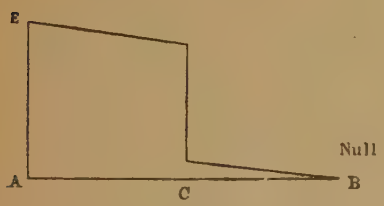


Fig. 4.

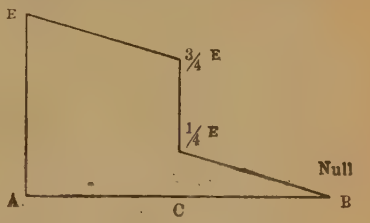


Fig. 5.

bei b, so steigt der Druck sofort von h bis H, und wir verfügen nun über die Energiemenge $M \cdot H$ an diesem Punkt, die wir nach Belieben umsetzen können. Der Wasserstrom unterscheidet sich insofern vom elektrischen, als er mit einer gewissen kinetischen Energie das Leitungsrohr verlassen kann, welche Eigenschaft dem anderen nicht ohne weiteres zukommt.

Haben wir irgendeinen galvanischen Stromkreis, so können wir uns stets den soeben geschilderten Fall herstellen: An einem Punkte hat das Potential den größten Wert und fällt, falls keine Arbeitsleistung verlangt wird, bei überall gleichem Widerstand des Stromkreises gleichmäßig bis zu Null ab. Ist irgendeine Arbeit zu leisten, wozu eine bestimmte elektrische Energie und

demnach ein bestimmtes Potential erforderlich ist, so fällt an dem Punkte, wo die Arbeit gefordert wird, das Potential um den betreffenden Wert. Ist dieser Abfall $= p$, so verteilt sich der Abfall des zur Arbeitsleistung nicht verwendeten Restes $E—p$ gleichmäßig über den ganzen Stromkreis; das Ohmsche Gesetz nimmt dann die Beziehung $J = \frac{E-p}{R}$ an, wo R der gesamte Widerstand des Stromkreises ist.

Je mehr von einer gegebenen Menge elektrischer Energie bei gegebenem Widerstand des Stromkreises in Arbeit umgesetzt werden soll, desto geringer wird der Betrag der in der Zeiteinheit umsetzbaren Energie, weil ja die Stromstärke um so geringer wird. Bei fast völligem Umsatz würde die Stromstärke nahezu gleich Null werden. Wir sehen also, daß ein großer Umsatz von elektrischer Energie in Arbeit in der Zeiteinheit, eine große Leistung, nur mit gleichzeitiger „Vernutzung" der Energie d. h. Umwandlung eines anderen Teils der elektrischen Energie in Wärme erkauft werden kann.

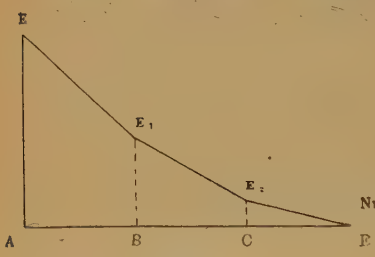


Fig. 6.

Hat der Stromkreis nicht in allen Teilen den gleichen Widerstand, so verteilt sich der Abfall des Potentialrestes proportional dem Widerstand. Ist z. B. (Fig. 6) der Widerstand der Strecke $A\ B$ $(= 4a)$ doppelt so groß als der von $B\ C$ $(= 2a)$ und viermal so groß als der von $C\ F$ $(= a)$, und ist E das Potential im Punkte A, so geschieht der Abfall in der gezeichneten Weise. Es ist dies eine notwendige Folgerung aus dem schon erwähnten Ohmschen Gesetz: $J = \frac{E}{R}$. Das Ohmsche Gesetz gilt nämlich sowohl für den ganzen Stromkreis als auch für jeden beliebigen Teil. Der für einen Teil in Betracht kommende Wert von E ist die Potentialdifferenz zwischen den beiden Enden des Teiles, und R ist dann der Widerstand des Teiles. Für Fig. 6 gilt demnach, da in jedem Stromkreise die Stromstärke in allen Punkten unabhängig vom Widerstand usw. gleich ist, was ja bekanntlich auch beim Wasserstrom der Fall ist:

$$J = \frac{E}{7\,a} = \frac{E-E_1}{4\,a} = \frac{E_1-E_2}{2\,a} = \frac{E_2}{a}.$$

Folglich müssen sich die Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Punkten verhalten wie die entsprechenden Widerstände.

Ob der Widerstand durch ein Metall oder eine Flüssigkeit gebildet wird, ist gleichgültig. Bei einem galvanischen Element z. B., dessen beide Pole durch einen Draht verbunden sind, setzt sich der Gesamtwiderstand des Stromkreises zusammen aus dem äußeren Widerstand, dem des Drahtes, und aus dem inneren Widerstand, gewöhnlich dem der Flüssigkeit, die im Element vorhanden ist, beim schon beschriebenen Daniell-Element dem der Zink- und Kupfersulfatlösung. Ist der äußere Widerstand etwa gleich 1000 Ohm, der innere gleich 100 Ohm, so beträgt der Abfall des Potentials, wenn die elektromotorische Kraft des Elementes 1,10 Volt ist, für den ersteren 1 Volt, für den letzteren 0,1 Volt. Man unterscheidet nun die elektromotorische Kraft eines Elementes und seine „Klemmspannung"; unter letzterer versteht man die Potentialdifferenz, die bei geschlossenem Element zwischen den beiden Polen vorhanden ist. Für das Daniell-Element im obigen Falle ist die Klemmspannung 1 Volt. Bezeichnet man die elektromotorische Kraft mit E, die Klemmspannung mit E_1, den äußeren Widerstand mit R_1, den inneren mit R_2, so gilt stets die Beziehung:

$$\frac{E}{E_1} = \frac{R_1 + R_2}{R_1}.$$

Wird der äußere Widerstand immer größer gemacht, so nähert sich die Klemmspannung immer mehr der elektromotorischen Kraft des Elementes, und wird der Widerstand unendlich groß, d. h. ist das Element ungeschlossen, so werden die beiden Größen identisch. Bei offenem Stromkreis findet nirgends ein Potentialabfall (nach dem Ohmschen Gesetz) statt, denn dieser kann nur eintreten, wenn ein Strom und damit eine Umwandlung in Wärme bzw. eine Arbeitsleistung eintritt. Mit Ausnahme des letzten Falles ist also die Klemmspannung stets kleiner als die elektromotorische Kraft und hängt ab von dem Verhältnis des äußeren zum gesamten Widerstand.

Für den Intensitätsfaktor der Wärmeenergie, die Temperatur, haben wir einen absoluten Nullpunkt = —273,09° C. Auch für den Druck ist ein absoluter Nullpunkt vorhanden, von dem aus wir die Zählung bewerkstelligen: im leeren Raum herrscht der Druck Null. Von absoluten Geschwindigkeiten dagegen können wir nicht sprechen, wir können nur die relativen Geschwindigkeiten messen. Für unsere gewöhnlichen Messungen setzen wir die Geschwindigkeit, mit der sich die Erde bewegt, gleich Null. Sagen wir also, dieser Körper hat die Geschwindigkeit v, so heißt das, die Differenz zwischen seiner absoluten Geschwindigkeit und der absoluten der Erde ist gleich v. Ganz ähnlich ver-

hält es sich mit dem Intensitätsfaktor der elektrischen Energie. Auch dieser tritt stets nur in Gestalt von Differenzen auf; einen absoluten Nullpunkt, von dem aus wir zählen, kennen wir nicht. Man setzt, wie schon angedeutet, willkürlich das Potential, das auf der Erdoberfläche vorhanden ist, gleich Null. Demnach ist unter dem Potential eines Punktes schlechthin die Potentialdifferenz gegen die Erde zu verstehen.

Anstatt der Bezeichnung „Potentialdifferenz" wählt man besser den Ausdruck „Spannung", den man folgendermaßen definiert: Die elektrische Spannung zwischen den Punkten *A* und *B* ist ihrem Zahlenwert und ihrem Vorzeichen nach gleich der Arbeit, die aufgewendet werden muß, um die positive Einheit der Elektrizitätsmenge von *B* nach *A* zu schaffen[1]). Die Spannung bezieht sich also stets auf zwei Punkte. Die elektromotorische Kraft (EK) endlich kann man bezeichnen als die Fähigkeit eines Systems (einer Elektrizitätsquelle), Spannungen zu erzeugen. Sie wird gemessen durch die Spannung zwischen den Enden der offenen Elektrizitätsquelle.

Gemessen werden elektrische Potentiale durch Elektrometer. (Von den galvanometrischen Messungen sei hier abgesehen.) Es gibt davon eine Menge Konstruktionen, die uns hier nichts weiter angehen; das Prinzip ist bei allen gleich. Nehmen wir, um die Wirkungsart dieses Instrumentes verstehen zu lernen, zur Erläuterung das bekannte Goldblattelektrometer. Zuerst verbinden wir es mit der Erde, um es auf das Potential Null zu bringen: die Blättchen fallen zusammen. Legen wir es nun an einen Punkt an, dessen Potential gemessen werden soll, so wird von diesem aus elektrische Energie in das Elektrometer eintreten und die Blättchen auseinandertreiben. Die Menge der übertretenden Energie ist aber abhängig vom Druck, und somit gibt mir der Ausschlag der Blättchen ein Maß für das Potential. Man kann das Elektrometer eichen und so direkt an ihm das Potential in Volt ablesen.

Auf eine Eigenart der elektrischen Energie sei bei dieser Gelegenheit hingewiesen. Nehmen wir zwei galvanische Elemente, und verbinden wir den negativen Pol des einen mit dem positiven Pol des anderen, so haben wir jetzt eine Anordnung mit doppelt so großer elektromotorischer Kraft. Zwei Daniell-Elemente z. B., auf solche Weise verbunden, geben eine elektromotorische Kraft von 2,20 Volt. Wir haben hier ganz andere Verhältnisse wie etwa bei der Temperatur. Zwei Stäbe, die an dem einen ihrer Enden die Temperatur 0°, am anderen 100°

[1]) Z. f. Elektroch. **14**, 741. 1908.

haben, können wir auf keine Art so aneinander bringen, daß eine Temperaturdifferenz von 200° herauskommt. Dagegen gilt für die elektrische Energie das Gesetz, daß die zwischen zwei Punkten einer Leitung durch die Wirksamkeit einer EK hervorgerufene Spannung sich nicht ändert, man mag den einen Punkt auf irgendein beliebiges Potentialniveau bringen, und zufolge diesem Gesetz kann man durch Hintereinanderschalten von Elektrizitätsquellen beliebig hohe elektromotorische Kräfte erzeugen. Ist der negative Pol eines Daniell zur Erde abgeleitet, so zeigt der positive Pol das Potential + 1,10 Volt, verbinden wir hiermit den negativen des zweiten Daniell, so kommt auch dieser auf das gleiche Potential, und der positive Pol des zweiten Daniell zeigt das Potential 2,20 Volt an usw.

Durch Nebeneinanderschalten mehrerer Elemente, d. h. durch die Verbindung der gleichartigen Pole miteinander, kann keine Erhöhung der elektromotorischen Kraft, wohl aber eine Verminderung des inneren Widerstandes bewirkt werden.

Positive und negative Elektrizitätsmengen. Das Elektron. Konstitution der Atome[1]). Wir haben bisher den elektrischen Strom in Analogie mit einem Flüssigkeitsstrom gestellt, und diese Analogie ist besonders für den Anfang nützlich und erleichtert die Beherrschung der Erscheinungen. In der Tat aber liegen die Verhältnisse verwickelter. Schalten wir in einen Stromkreis eine Lösung von Kupferchlorid in der Art ein, wie es früher angegeben ist, so nehmen wir an der einen Platinplatte eine Ausscheidung von metallischem Kupfer, an der anderen eine Ausscheidung von Chlor wahr. Wenn die Ausscheidung des Kupfers die Vorstellung erweckt, als ob das in der Flüssigkeit gelöste Kupfer durch den elektrischen Strom nach der einen Elektrode hingeführt und dort niedergeschlagen werde, so führt die Entwicklung von Chlor an der anderen Elektrode zu der Auffassung, als ob das in der Flüssigkeit vorhandene Chlor in der entgegengesetzten Richtung bewegt werde. Wir kommen so von der wahrnehmbaren Bewegung ponderabler Materie unter dem Einfluß des Stromes zu der Annahme, daß wir dem elektrischen Strom nicht wie dem Wasserstrome eine einseitige, sondern gleichzeitig zwei entgegengesetzte Bewegungsrichtungen zuzuschreiben haben. Wir wissen nun aus den Anfangsgründen der statischen Elektrizitätslehre, daß wir zwei Arten von Elektrizitätsmengen zu unterscheiden haben, die man mit den Namen positiv und negativ kennzeichnet, und so

---

[1]) Siehe dazu: B o r n , Die Naturwissenschaften **8,** 213 und 382. 1920; Vorträge auf der 25. Hauptverslg. der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zu Halle Z. f. Elektroch. **26,** 1920; S o m m e r f e l d , Atombau und Spektrallinien. II. Aufl. 1921, Braunschweig, Vieweg und Sohn.

ergibt sich die Schlußfolgerung, daß der elektrische Strom in Lösungen in der gleichzeitigen Bewegung der positiv geladenen Teilchen in der einen und der negativ geladenen Teilchen in der entgegengesetzten Richtung bestehen wird. Den Kupferteilchen muß man positive, den Chlorteilchen negative Ladung zusprechen.

Es zeigen sich also bei der elektrischen Energie anders gestaltete Verhältnisse wie bei der mechanischen Energie. Volum mal Druck stellt eine Energiemenge vor; für den Kapazitätsfaktor, das Volum, gilt das Gesetz, daß seine Größe unveränderlich ist. Wir kennen auch nur eine Art von Volum. Bei der elektrischen Energie haben wir zwei Arten von Kapazitätsfaktoren $+Q$ und $-Q$; für diese Faktoren gilt das Gesetz, daß eine Menge $+Q$ sich mit einer gleichgroßen Menge $-Q$ zu 0 vereinigt, und daß die gesamten vorhandenen Mengen $+Q$ und $-Q$ zusammengebracht Null geben.

Reiben wir eine Siegellackstange mit einem wollenen Tuche, so setzen wir mechanische Arbeit in elektrische Energie um. Stets zeigen sich beide Körper, sowohl der reibende als der geriebene, elektrisch, der eine negativ, der andere positiv elektrisch. Es ist ein Naturgesetz, daß, falls elektrische Energie entsteht, sie stets an zwei räumlich getrennten Orten auftritt, die im übrigen außerordentlich nahe beieinander liegen können; es hängt dies mit den beiden vorhandenen Kapazitätsfaktoren zusammen. Man spricht gewöhnlich, und wir haben es auch getan, von einer Elektrizitätsmenge Q, die durch einen Stromkreis geht, und bezeichnet als Richtung des Stromes die Richtung, in der sich die Kupferteilchen in der Lösung bewegen. Nach unserer heutigen Auffassung geht aber bei der elektrolytischen Leitung neben positiver Elektrizität eine gewisse Menge negativer in entgegengesetzter Richtung (positive und negative Ionen), und zwar stets derart, daß an allen Stellen des Stromkreises die Summe der positiven und negativen Einheiten immer denselben Betrag hat. Die Bewegung positiver Elektrizität in der einen Richtung ist nämlich gleichwertig der Bewegung negativer Elektrizität in der entgegengesetzten Richtung, und wir sind formal berechtigt und tun es um der Einfachheit willen, daß wir nur von der Bewegung der Elektrizitätsmenge Q in einer Richtung, in der der Wanderung der Kupferteilchen sprechen. Wir müssen jedoch stets vor Augen haben, daß diese Ausdrucksweise nicht dem wirklichen Tatbestande entspricht.

In neuester Zeit ist man zu der Annahme gelangt, daß die Elektrizität atomistischer Natur sei. Das kleinste existenzfähige elektrische Teilchen nennt man das „Elektron", dessen Masse im Vergleich zum Wasserstoffatom etwa 1800 und dessen Aus-

dehnung etwa 10^{-5} mal so klein ist. Seine Ladung besteht aus dem, was man negative Elektrizität nennt, und man hat berechnet, daß $6{,}3 \cdot 10^{18}$ Elektronen die Träger von 1 Coulomb sind.

Der elektrische Strom in metallenen Leitern besteht in einer Bewegung dieser Elektronen, und bei einer Stromstärke von 1 Ampere fließen $6{,}3 \cdot 10^{18}$ Elektronen in der Zeiteinheit durch den Querschnitt. Um dies zu verstehen, müssen wir unsere Kenntnisse über die Konstitution der Elementaratome heranziehen. Die radioaktiven Erscheinungen sowie die Erforschung der Röntgenstrahlen haben zu dem Schlusse geführt, daß die Atome aus einem positiv geladenen Kern bestehen, der von einem System von negativ geladenen Elektronen umgeben ist, das wir passend mit einem Planetensystem vergleichen können. Trotzdem der Kern der Träger der Atommasse ist, verschwindet sein Volum gegen die atomaren Dimensionen; sein Durchmesser liegt bei den verschiedenen Elementen in der Größenordnung 10^{-12} und 10^{-13} *cm*, entspricht also nahezu dem des Elektrons. Außer aus positiven Elementarladungen besteht der Kern noch aus negativen Elektronen, die man als „Kitt" betrachten kann. Die überschießende Anzahl der positiven Ladungen gibt die Ordnungszahl des betreffenden Elements an; durch sie ist auch die Anzahl der den Kern umkreisenden Elektronen bestimmt, da nach außen hin das Atom elektrisch neutral ist. Die Elektronen umkreisen die Kernladung eines normalen Atoms in engeren oder weiteren Ellipsenbahnen, in sogenannten diskreten und strahlungsfreien Quantenbahnen; auf den einzelnen Bahnen können sich je nach der Natur des Elementaratoms ein oder mehrere Elektronen bewegen. Durch äußere Einflüsse können die Elektronen aus der einen in die andere Bahn geworfen werden. Die in der äußersten Bahn sich bewegenden Elektronen sind am leichtesten abspaltbar. Bei vielen Reaktionen werden dieselben in Mitleidenschaft gezogen, und man bezeichnet dieselben bei den elektropositiven Elementen als Valenzelektronen.

Man hat nun angenommen, daß in einem metallenen Leiter, in dem die Atome regelmäßig angeordnet liegen, ein Teil der Elektronen nicht mehr in der Anziehungssphäre bestimmter Atome schwingt, sondern frei ist. Zwischen den freien und gebundenen Elektronen soll ein bewegliches Gleichgewicht bestehen in der Art wie zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf. Unter dem Einfluß einer angelegten Spannung werden die freien Elektronen durch die im Verhältnis zu ihnen ungeheuer großen Zwischenräume wandern und die Leitung bewirken. Nach einer neueren Anschauung, die die Annahme freier Elektronen, der sich manche

Schwierigkeiten in den Weg stellen, vermeidet, kommt die Leitung dadurch zustande, daß die hin und her schwingenden Atome gelegentlich an einanderstoßen, und hierbei die Elektronen unter dem Einfluß der Spannung von Atom zu Atom übergehen[1]). Eine in Betracht kommende Wanderung des soviel massiveren positiven Metallions ist nicht zu erwarten und experimentell überhaupt noch nicht sichergestellt.

Das Vorhandensein lose gebundener Elektronen in einem metallenen Leiter macht sich bemerkbar, wenn man denselben erhitzt. Dann werden Elektronen an die Umgebung abgegeben und der Leiter bleibt positiv geladen zurück. Die gleiche Wirkung erzielt man durch Belichtung mit ultraviolettem Licht, Röntgenstrahlen u. dgl., und zwar ist sie um so stärker, je leichter oxydierbar das Metall ist (Hallwachs, Elster und Geitel). Bei der Elektronenabgabe spielen die occludierten Gase eine erhebliche Rolle. Auch bei chemischen Reaktionen, z. B. zwischen Kalium-Natriumamalgam und Luftsauerstoff, wird man eine turbulente Elektronenbewegung erwarten können, und in der Tat führte ein Luftstrom, der über eine frisch erzeugte Legierungsfläche geblasen wurde, negative Elektrizität fort und ließ die Legierung positiv geladen zurück[2]). Dagegen konnte bei reinen Gasreaktionen und nicht zu hoher Temperatur selbst bei großer Wärmetönung bisher keine Ionisation nachgewiesen werden, z. B. bei der Einwirkung von Chlor auf Stickoxyd[3]) und der rein thermischen Oxydation von Stickoxyd mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd oder bei der Lichtkatalyse des Chlorknallgases[4]).

Für das Verständnis der Erscheinungen wichtig ist ein von Richardson[5]) ausgeführter Versuch. Ein in sorgfältig gasfrei gemachtem Vakuum befindlicher Wolframfaden wurde mittels eines elektrischen Stromes auf sehr hohe Temperatur erhitzt. Dabei wurde eine so starke Elektronenemission beobachtet, daß die in einer bestimmten Zeit vom Wolframdraht ausgesandte Elektronenmasse das Mehrfache der (wohl durch Verdampfung) verlorenen Wolframmasse betrug. Da die Elektronen somit nicht sämtlich vom Wolfram geliefert sein können, so folgt, daß sie von äußeren Stellen des Stromkreises her in das Wolfram hineingeströmt sein müssen. Das Versuchsergebnis steht also in guter Übereinstimmung mit der oben geschilderten Annahme, daß die

---

[1]) Benedicks, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **13**, 351. 1916.

[2]) Haber und Just, Ann. d. Phys. **30**, 411. 1909 und **36**, 308. 1911; Z. f. Elektroch. **16**, 275. 1910; **20**, 483. 1914.

[3]) Trautz und Henglein, Z. f. anorg. Chem. **110**, 237. 1920.

[4]) Le Blanc und Volmer, Z. f. Elektroch. **20**, 494. 1914.

[5]) Physik. Z. **14**, 793. 1913.

Leitung des elektrischen Stromes in Metallen durch die Bewegung der negativ geladenen Elektronen geschieht.

Die bisherige Nomenklatur, nach welcher der elektrische Strom in metallenen Leitern als die Bewegung der positiven Elektrizität aufgefaßt wird, erweist sich, wie man sieht, als wenig glücklich; denn gerade die Bewegung der negativen Elektrizität repräsentiert ihn. Wir wollen sie aber, da sie noch allgemein gebräuchlich ist, beibehalten.

Positive Elektrizität kommt nur in Verbindung mit gewöhnlicher Masse vor; ein positives Elektron gibt es nicht. Insofern besteht also ein Artunterschied zwischen negativer und positiver Elektrizität. Wir können einem Körper beliebig viele Elektronen zugeführt denken, d. h. ihn beliebig hoch negativ elektrisch laden. Aber positiv können wir ihn nur insoweit laden, als er negative Elektronen abzugeben imstande ist.

Verliert ein neutrales Atom ein oder mehrere Elektronen, so bleibt es als ein- oder mehrwertiges positives Ion zurück. Nimmt andererseits ein neutrales Atom ein oder mehrere freie Elektronen auf, so entsteht ein ein- oder mehrwertiges negatives Ion. Der elektropositive oder elektronegative Charakter der Atome hängt von der Anordnung der äußeren Elektronen ab.

Natürlich werden die positiven und negativen Ionen bestrebt sein, in möglichst enge Nähe zueinander zu kommen, d. h. zu Molekeln zusammenzutreten. Man kann die Frage aufwerfen, warum die beiden verschiedenartig geladenen Atome nun nicht ineinander stürzen, sondern trotz der elektrostatischen Anziehungskraft in einem gewissen Abstand voneinander bleiben, der in den Molekularvolumina und den Gitterdimensionen der Kristalle zum Ausdruck kommt. Der Grund dafür kann darin gesehen werden, daß das bekannte elektrostatische Kraftgesetz für die beiden entgegengesetzt geladenen Atome nur für große Entfernungen streng gilt. Kommen z. B. die beiden Atome Natrium und Chlor in zu große Nähe, so werden ihre negativen Elektronenringe sich fast berühren, während die Elektronenringe des Natriums von der positiven Kernladung des Chlors und die Elektronenringe des Chlors von der positiven Kernladung des Natriums einen etwas größeren Abstand haben werden. Die Folge ist, daß die gegenseitige Abstoßung der beiden negativen Ringe die wechselseitige Anziehung zwischen Kern und Ringen überwiegen und die beiden Atome in eine gewisse Entfernung voneinander bannen wird[1]).

Wir sehen, daß durch diese begründeten Vorstellungen zum mindesten ein Teil der chemischen Verwandtschaft auf elektrische

---

[1]) Born und Landé, Die Naturwissenschaften **6**, 496. 1918.

Kraftwirkung zurückgeführt wird. Allerdings sind wir über viele Einzelheiten noch im unklaren. Das können wir aber festhalten: Bei jeder Molekelbildung wird eine gegenseitige Beeinflussung der Elektronenanordnung der sich verbindenden Atome stattfinden müssen; entweder gehen Elektronen aus dem einen Bahnsystem in ein anderes über, wie es der Fall ist, wenn ein ausgesprochen positives Atom mit einem elektronegativen reagiert, oder es werden wenigstens einzelne Elektronenbahnen gestört werden.

Elektrisches Wärmeäquivalent. Wir haben bisher lediglich aus Analogie angenommen, daß der Ausdruck EQ die elektrische Energie darstellt; vielleicht tut dies jedoch ein anderer Ausdruck etwa EQ^2? Wir können leicht experimentell die Richtigkeit unserer Annahme dartun; zugleich werden wir dabei das elektrische Wärmeäquivalent berechnen. Zwischen den beiden Enden eines Leiterstückes herrsche die Spannung E, ausgedrückt in Volt, und es fließe in der Zeiteinheit die Elektrizitätsmenge Q durch den Querschnitt, ausgedrückt in Coulomb, oder, wie wir auch sagen können, es herrsche die Stromstärke J, ausgedrückt in Ampere. Denken wir uns dieses Leiterstück in ein Kalorimeter gesetzt, so muß, da die elektrische Energie, wenn wir keine Arbeit leisten lassen, sich vollständig in Wärme umsetzt, in der Zeiteinheit eine Wärmemenge entstehen, die gleichwertig ist dem Produkt EQ, vorausgesetzt, daß dieses die elektrische Energie darstellt. Nehmen wir nun ein anderes Leiterstück, dessen Enden die Spannung $\frac{E}{2}$ haben und durch das die Stromstärke $2J$ fließt, so muß die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge der obigen gleich sein, da $\frac{E}{2} \cdot 2Q = EQ$ ist. Ebenso muß bei jeder beliebigen Änderung von E und Q, insofern nur das Produkt den gleichen Wert behält, die in der Zeiteinheit entwickelte Wärme gleich bleiben. Dies ist in der Tat der Fall. Lassen wir weiterhin bei gleichbleibendem Q die Spannung $= 2E$ werden, so wird auch eine doppelte Wärmemenge erzeugt usw. Damit ist bewiesen, daß das Produkt EQ die elektrische Energie darstellt.

Die Berechnung des elektrischen Wärmeäquivalents ist nun außerordentlich einfach. Die Einheit der elektrischen Energie drücken wir aus durch das Produkt 1 Volt $\times$ 1 Coulomb. Wir brauchen nur die Wärmemenge zu messen, die entwickelt wird, wenn 1 Coulomb einen Abfall von 1 Volt erlitten hat. Der Widerstand spielt dabei keine Rolle; denn er bestimmt nur die Zeit,

in der dieser Abfall sich vollzieht, und der Begriff der Arbeit ist unabhängig von der Zeit. Sind dies K Kalorien, so bedeutet $\frac{1}{K}$ das elektrische Wärmeäquivalent. Es zeigt an, wieviel elektrische Einheiten einer Wärmeeinheit gleichwertig sind. Man hat gefunden, daß

1 Volt · Coulomb = 0,2390 cal oder
4,184 · Volt · Coulomb = 1 cal sind.

Das mechanisch-elektrische Äquivalent berechnet sich nun mit Hilfe des mechanischen Wärmeäquivalents:

$$1 \text{ cal} = 42\,677\ g \cdot cm$$
$$1 \text{ Volt} \cdot \text{Coulomb} = 10\,198\ g \cdot cm.$$

$E\,Q$ stellt uns die elektrische Energie dar, die wir in einem Drahtstück zur Verfügung gehabt haben, zwischen dessen Enden die Spannung E herrscht, und durch dessen Querschnitt die Elektrizitätsmenge Q hindurchgegangen ist. Lassen wir sie sich vollkommen in Wärme umwandeln, so gilt

$$E \cdot Q = k \cdot A,$$

wo A die gesamte entstandene Wärmemenge und k einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Nennen wir die zugehörige Stromstärke J, so haben wir

$$E \cdot J = k \cdot a,$$

wo a die in der Zeiteinheit umgewandelte Wärmemenge bedeutet. Nach dem Ohmschen Gesetz ist nun

$$E = k' \cdot J \cdot W.$$

Substituieren wir, so bekommen wir

$$J^2 \cdot W = k'' \cdot a.$$

Die in einem Stromkreise (oder Teil eines Stromkreises) in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge ist proportional dem Widerstand und dem Quadrat der Stromstärke. Dieses Gesetz wird nach dem Entdecker das Joulesche Gesetz (1841) genannt, und seine experimentelle Bestätigung bildet umgekehrt eine Gewähr für die Richtigkeit des Ohmschen Gesetzes.

Wählen wir zu Einheiten für a, W und J die Kalorie, das Ohm und das Ampere, so ist die in der Zeiteinheit entwickelte Anzahl Kalorien = 0,2390 · Ampere^2 · Ohm.

Folgende Angaben dürften von Interesse sein. 1 Voltcoulomb wird auch 1 Joule genannt und, ist in Erg ausgedrückt,

$= 10^7$. Eine gewisse Anzahl Joule bezeichnet demnach eine gewisse Energiemenge, unabhängig von der Zeit. Dividiert man die Energiemenge, welche etwa eine Maschine während einer bestimmten Zeit geliefert hat, durch diese Zeit, ausgedrückt in Sekunden, so erhält man die in der Zeiteinheit von der Maschine gelieferte Energie, die man als Arbeitsfähigkeit oder Effekt der Maschine bezeichnet. Die Einheit des Effekts, 1 Voltampere, heißt 1 Watt; sie ist vorhanden, wenn die Maschine in der Zeiteinheit, einer Sekunde, die Arbeit 1 Joule liefert. Es gilt allgemein die Beziehung:

$$\text{Watt (Voltampere)} = \frac{\text{Joule (Voltcoulomb)}}{\text{Sekunden}}.$$

Der Effekt multipliziert mit der Zeit gibt wiederum die gesamte in dieser Zeit gelieferte Energie: 1 Wattsekunde = 1 Joule; 1 Wattstunde = 3600 Joule. In der Technik wird anstatt mit Joule bzw. Kilojoule meistens mit Wattstunden bzw. Kilowattstunden gerechnet, ebenso wie die Elektrizitätsmengen nicht nach Coulomb, sondern nach Amperestunden gezählt werden, wobei zu berücksichtigen ist, daß 1 Amperestunde = 3600 Coulomb ist.

Eine Tabelle, welche die verschiedenen gebräuchlichen Energieeinheiten aufeinander bezieht, befindet sich am Schlusse des Buches.

Elektrischer Ofen und seine technische Bedeutung. Die genauere Kenntnis der geschilderten Beziehungen zwischen elektrischer Energie und Wärme ist für Wissenschaft und Technik von großer Wichtigkeit. Handelt es sich um die Erzeugung sehr hoher Temperaturen, von 1500° bis 3000° und darüber, wie sie z. B. bei der Darstellung von Kalziumkarbid aus Kalk und Kohle nach der Gleichung:

$$CaO + 3\,C = CaC_2 + CO$$

nötig ist, so bietet die elektrische Erhitzung oft das einzige Mittel, um den erforderlichen Wärmegrad überhaupt oder wenigstens unter den wirtschaftlich günstigsten Bedingungen zu erreichen. Die Vorrichtung, in der man solche Prozesse sich abspielen läßt, heißt „elektrischer Ofen".

Eine Art der Heizung, auf die wir ein wenig näher eingehen wollen, besteht darin, daß man die beiden Enden eines Stromkreises isoliert durch zwei gegenüberliegende Wandungen des Ofens führt und sie im Innern durch einen Stab aus widerstandsfähigem Material, etwa Kohle, verbindet, der einen im Verhältnis zum äußeren Stromkreis hohen elektrischen Widerstand besitzt. Je größer das Verhältnis des inneren zum äußeren Widerstand ist, desto besser ist die Ausnutzung der Energie. Ver-

mittelst dieser Anordnung kann man in einem kleinen Raume fast die ganze von einer Stromquelle gelieferte elektrische Energie in Wärme umsetzen und sie auf das um den Stab geschichtete Reaktionsgemisch übertragen, das sich in vielen Fällen auch direkt an der Leitung des Stromes beteiligen wird. Der Höhe der Temperatur ist nur durch die Unbeständigkeit des Leitungsmaterials eine Grenze gesetzt; die Ausnutzung der Wärme ist vorzüglich, da die Erwärmung von innen heraus erfolgt. Ein Zahlenbeispiel sei zur Erläuterung der thermischen Wirkung des elektrischen Stromes hierher gesetzt.

Angenommen, wir haben eine elektromotorische Kraft von 100 Volt zur Verfügung und der Leitungswiderstand des äußeren Stromkreises, d. h. des außerhalb des Ofens befindlichen, betrage 0,001 Ohm. Schließen wir dann den Stromkreis durch einen inneren Ofenwiderstand von 0,099 Ohm, so erhalten wir, da der Widerstand des ganzen Stromkreises 0,1 Ohm beträgt, einen Strom von $\frac{100 \text{ Volt}}{0{,}1 \text{ Ohm}} = 1000$ Ampere. Da der Potentialabfall proportional dem Widerstand ist, so wissen wir, daß längs des äußeren Stromkreises ein Abfall von 1 Volt, längs des inneren ein solcher von 99 Volt statt hat, sich also 99% der zur Verfügung stehenden elektrischen Energie im Ofen in Wärme umsetzt. Die in der Sekunde dabei auftretende Anzahl Kalorien ist leicht zu ermitteln: $99 \cdot 1000$ Wattsekunden $= 99\,000 \cdot 0{,}2390$ cal $= 23\,661$ cal oder auch $(1000)^2 \cdot 0{,}099$ Ampere$^2 \cdot$ Ohmsekunden $= 99\,000 \cdot 0{,}2390$ cal $= 23\,661$ cal.

Ist diese Wärmemenge etwa zu groß, so können wir der Stromquelle weniger Energie entnehmen, indem wir den Widerstand im Ofen vergrößern. Dadurch nutzen wir gleichzeitig die elektrische Energie noch besser aus; denn die Ausnutzung wird um so größer, je größer das Verhältnis des inneren zum äußeren Widerstand wird.

Eine wie große Wärmemenge man im einzelnen Falle zuführen muß, hängt von der nötigen Reaktionswärme, der Wärmekapazität der Stoffe und dem Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung ab. Man baut jetzt in der Praxis Öfen für 1000 Kilowatt und mehr, die z. B. bei 50 Volt Spannung mit Strömen von 20 000 Ampere und darüber betrieben werden. Ja, durch Konstruktion von Dreiphasen- bzw. Doppeldreiphasenöfen, wobei also mehrere Elektroden in Anwendung kommen, hat man sogar Kapazitäten von nahezu 20 000 Kilowatt erzielt.

Häufig ersetzt man den inneren Widerstand durch einen „Lichtbogen", besonders wenn man die Erhitzung auf eine kleine Fläche konzentrieren will. Die Berechnung des dabei auftretenden

Wärmeeffektes gestaltet sich so wie vorhin gezeigt: Man braucht nur die Spannung der beiden Pole, zwischen denen der Lichtbogen übergeht, und die Stromstärke zu messen, um ihn sofort angeben zu können. Bei Wechselstrom ist allerdings noch die sogenannte Phasenverschiebung zu berücksichtigen und streng genommen in beiden Fällen ein etwaiger chemischer Umsatz.

Der Temperatursteigerung der Kohlenspitzen selbst sind durch die Unbeständigkeit des Materials Grenzen gesetzt. 4000° dürften hier nicht viel überschritten werden, aber die im Lichtbogen befindlichen glühenden Gase können auf noch erheblich höhere Temperatur gebracht werden.

Die Figuren[1]) 7 und 8 zeigen je ein Modell eines Widerstandsofens (von B o r c h e r s) und eines Lichtbogenofens (von H é -

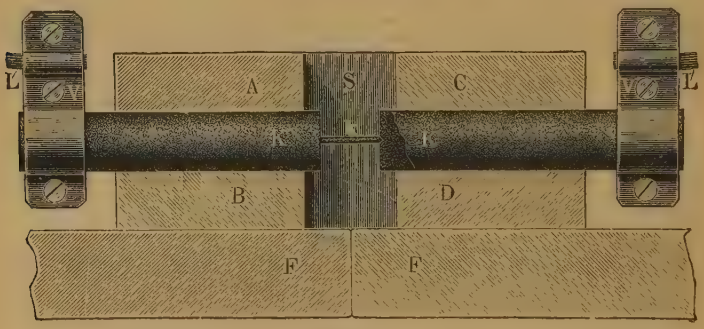


Fig. 7.

r o u l t); ausgeführt sind diese Öfen in den mannigfachsten Formen.

Für metallurgische Zwecke werden neuerdings elektrische Induktionsöfen gebaut; es mag der Hinweis darauf genügen.

Da es in der Technik stets auf die wirtschaftliche Bedeutung einer Anlage in erster Linie ankommt, so hat sich die elektrochemische Industrie, insbesondere auch die, welche sich der elektrischen Öfen bedient, vorzugsweise in Kohledistrikten oder in der Nähe von Wasserfällen, d. h. an solchen Plätzen angesiedelt, an denen billige elektrische Energie zur Verfügung steht. So finden wir, daß in den drei letzten Jahrzehnten in unserem mitteldeutschen Braunkohlengebiet, in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, speziell am Niagarafall, in Frankreich, den Alpenländern, Norwegen mächtige Werke entstanden sind, die

[1]) Die Figuren sind der Monographie von M i n e t „Gewinnung des Aluminiums", W. Knapp. Halle a. S. 1902, entnommen und für den vorliegenden Zweck wohl ohne weitere Erklärung verständlich.

täglich viele Tausend Kilogrammeter mit Hilfe des elektrischen Stromes in elektrische Energie verwandeln. Um einen Begriff von der technischen Bedeutung dieser Anlagen zu geben, sei etwas näher auf die dort gewonnenen Produkte eingegangen.

Vielfach handelt es sich bei diesen Prozessen um die Reduktion von Oxyden durch Kohle. Wohl zuerst von Borchers wurde es ausgesprochen, daß alle Oxyde im elektrischen Ofen durch Kohle bei genügender Temperatursteigerung reduziert werden können. Es brauchen sich jedoch dabei keineswegs die reinen Metalle zu bilden, sondern es können Kohlenstoffverbindungen der Metalle entstehen. So wird in sehr großem Maßstabe das bereits erwähnte Kalziumkarbid aus Kalk und Kohle erzeugt, das bekanntlich zur Azetylendarstellung verwandt wird[1]). Dieser Körper bietet jedoch noch in anderer Hinsicht großes Interesse: er verbindet sich bei hohen Temperaturen mit dem Luftstickstoff zu Kalziumcyanamid[2]):

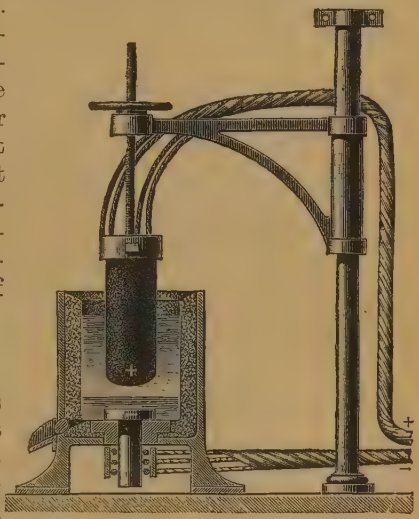


Fig. 8.

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C,$$

das entweder direkt als Düngungsmittel verwendet oder durch entsprechende Behandlung in wässeriger Lösung in Ammoniak übergeführt werden kann:

$$CaCN_2 + 3\,H_2O = CaCO_3 + 2\,NH_3.$$

Die beschriebenen Reaktionen sind deswegen von Bedeutung, weil sie den Luftstickstoff in chemisch verwertbare Form überführen, was angesichts der in nicht zu weiter Ferne liegenden Erschöpfung der Salpeterlager von großem Werte ist.

Man kann übrigens das Kalziumcyanamid, wenn auch in geringerer Konzentration, direkt aus Kalk, Kohle und Stickstoff herstellen, ohne Kalziumkarbid als Zwischenkörper isolieren zu

---

[1]) Beschreibung einer Anlage zur Herstellung von CaC_2: Chem. Ztg. **43**, 810. 1919.

[2]) Näheres Z. f. Elektroch. **13**, 69 und 101. 1907; **15**, 820. 1909; **17**, 20. 1911.

müssen, falls man nur die Temperatur etwas über der Bildungstemperatur des Kalziumkarbids hält:

$$CaO + 2\,C + N_2 = CaCN_2 + CO.$$

Außer dem Kalziumkarbid wird das Siliziumkarbid (Carborundum), das besonders als Schleifmittel geschätzt ist, in größerem Maßstabe auf diesem Wege dargestellt:

$$SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO.$$

Sodann werden verschiedene Metallegierungen im elektrischen Ofen durch Reduktion gewonnen unter Benutzung der in der Natur vorkommenden Mineralien als Ausgangsmaterial. Chromeisenstein ($FeO \cdot Cr_2O_3$) gibt mit der nötigen Kohlenmenge erhitzt eine Eisenchromlegierung mit über 60% Chrom. In analoger Weise erhält man aus dem Ilmenit ($FeO \cdot TiO_2$) Titaneisen mit wechselndem Gehalt an Titan je nach der Darstellungsweise. Weiterhin werden dargestellt Ferrosilizium, Wolframeisen, Ferrotitan, Chromtitan, Ferroaluminium u. a. Diese Legierungen werden als Zusatz bei der Stahlfabrikation usw. verwandt.

Bei der Darstellung von Phosphor durch Erhitzen eines Gemisches von natürlichen Phosphaten (hauptsächlich Kalziumphosphaten) mit Kohle und Quarz oder auch Kaolin bedient man sich zweckmäßig der elektrischen Erhitzung. Dabei geht folgende Umsetzung vor sich:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 + 5\,C = 2\,P + 3\,CaSiO_3 + 5\,CO.$$

Der überdestillierende Phosphor wird unter Wasser aufgefangen.

Auch Schwefelkohlenstoff wird aus Schwefel- und Kohlenstücken in elektrischen Öfen dargestellt.

Schließlich sei erwähnt, daß man seit Beginn dieses Jahrhunderts dem wichtigen Problem der Gewinnung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen durch Einwirkung des elektrischen Bogens auf Luft große Aufmerksamkeit zugewandt hat[1]). Die Luft wird gezwungen, den Lichtbogen zu passieren, kommt dadurch auf hohe Temperatur, bei der sich einige Prozente Stickoxyd bilden, und wird dann rasch abgekühlt, wodurch eine Zersetzung jener Verbindung, wenigstens zum großen Teil, verhütet wird. Eine neue Industrie hat sich in dieser Richtung entwickelt.

Bei allen diesen Beispielen, die sich noch leicht vermehren ließen, übt der elektrische Strom, gleichgültig ob Wechsel- oder

[1]) Näheres in den auf der XIII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zu Dresden gehaltenen Vorträgen. Z. f. Elektroch. **12,** 525 u. ff. 1906, sowie **16,** 11. 1910 und Z. f. ang. Ch. **22,** 1167. 1909.

Gleichstrom, lediglich eine thermische Wirkung aus[1]). Der elektrische Ofen findet aber auch in solchen Fällen Verwendung, bei denen neben der elektrothermischen eine elektrolytische Wirkung des (Gleich-)Stromes ausgeübt wird, z. B. bei der Aluminiumdarstellung. Hier liefert der Strom einerseits die zur Herstellung der Schmelze nötige Wärme, anderseits zerlegt er die in der Schmelze enthaltenen Aluminiumverbindungen unter Ausscheidung des Aluminiums am negativen Pole[2]).

Entladungsvorgänge in Gasen[3]). Die Entladung zweier durch Luft oder ein anderes Gas getrennter entgegengesetzt geladener Körper erfolgt je nach der vorhandenen Potentialdifferenz, Entfernung und Gestalt der Elektroden in verschiedener Weise.

Arbeitet man z. B. mit einer Elektrisiermaschine, die bei sehr hoher Spannung mäßig starken Gleichstrom liefert, und verwendet als Elektroden runde Aluminumplatten von je etwa 7 *qcm* Oberfläche und einem Abstand von 7 *cm*, die sich in einer evakuierbaren Glasröhre befinden und durch eingeschmolzene Zuleitungsdrähte mit den Polen der Maschine in Verbindung gesetzt sind, so beobachtet man, ausgehend von Luft bei Atmosphärendruck, bei allmählicher Evakuierung nachstehend geschilderte Erscheinungen. Zunächst treten bei sehr hoher Elektrodenspannung dünne büschelartige Funken auf. Mit abnehmendem Druck sinkt die Spannung, und es erscheinen bläulichrötliche Entladungsbüschel. Bei weiterer Verdünnung gehen die unruhigen Büschel in einen dickeren, stabilen Lichtfaden über, und an der Kathode erscheint ein Glimmlicht. Sodann wächst sich der Lichtfaden zu einem fingerdicken, rosagefärbten Lichtwulst aus, während ein Glimmlicht auch an der Anode erscheint. Die Spannung ist nun schon erheblich gesunken und sinkt bei dauernder Änderung der Lichterscheinung, die hier im einzelnen nicht verfolgt sei, weiter, bis dieselbe bei einem Druck von 0,4—0,02 *cm* Hg ein Minimum von ca. 300 Volt erreicht. Dann beginnt die Spannung zu steigen, während der Druck weiter vermindert wird; die Farben der Lichterscheinung verblassen. Später jedoch, bei ca. 0,002 *cm* Hg, sieht man die Röhrenwand grün phosphorescieren; das Leuchten wird bei steigender

---

[1]) Bei derartigen Prozessen ist der Wechselstrom dem Gleichstrom im allgemeinen vorzuziehen.

[2]) Beschreibung einer Anlage zur Herstellung von Aluminium: Chem. Ztg. **43,** 810. 1919.

[3]) Lenard, Abhdlg. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. Math.-naturw. Kl. 5. Abhdlg. 1918. Stark, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **13,** 395. 1916; **15,** 329. 1918; Franck u. Hertz, Physik. Z. **20,** 132. 1919. Bohr, Z. f. Physik **2,** 423. 1920. Franck und Grotrian, Z. f. Physik **4,** 89. 1921. Marx, Handb. d. Rad. Band III. Glimmentladung von Gehrke.

Verdünnung und Spannung immer stärker (Kathoden- und Röntgenstrahlen), um schließlich wieder abzunehmen. Bei einem Druck kleiner als 0,0001 *cm* Hg wirkt die Röhre als Isolator, und es geht nahezu kein Strom mehr hindurch.

Bei höheren Stromdichten werden auch die Elektroden in Mitleidenschaft gezogen; sie beginnen zu glühen und zu verdampfen. Auf diese Weise kann man durch Überspringenlassen von Funken zwischen edlen Metallelektroden unter Wasser kolloide Metallösungen[1]) herstellen.

Wie wir sehen, treten unter den geschilderten Verhältnissen viele schwer zu übersehende Einzelheiten auf. Einfacher werden die Erscheinungen, wenn wir mit kleinen Spannungen, von Null beginnend, arbeiten. Dann können wir uns mit Hilfe der Elektronentheorie eine anschauliche Vorstellung von den Vorgängen der Leitung machen. Zunächst ist zu beachten, daß jedes Gas eine Anzahl von Elektronen und Atomionen enthält; denn ultraviolette Strahlen, Röntgenstrahlen, Strahlung radioaktiver Körper, Erhitzung auf hohe Temperatur usw. sind imstande, eine Ionisierung herbeizuführen, und alle diese Ursachen wird man kaum ausschließen können. Entfernt man die geladenen Teilchen, indem man etwa das Gas in geeigneter Weise zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Leitern hindurchströmen läßt, oder indem man es sich selbst überläßt, wobei Wiedervereinigung der Ionen eintritt, so geht auch die Leitfähigkeit zurück. Ihre völlige Beseitigung erscheint nicht möglich, da, wie neuerdings gefunden, wohl alle Metalle etwas radioaktiv sind oder Spuren von aktiven Stoffen enthalten.

Zur Erhaltung dauernder Leitfähigkeit ist es also notwendig, immer neue Elektronen und Ionen entstehen zu lassen. Man kann dies durch die oben angegebenen Mittel erreichen; ein in dieser Weise behandeltes Gas wird bei niedriger Spannung der beiden es begrenzenden Elektroden einen bestimmten Strom zeigen, der zunächst, vorausgesetzt, daß keine neue Ionisationsursache hinzukommt, proportional der steigenden Spannung, wie es dem Ohmschen Gesetz entspricht, ansteigt, bald aber langsamer wächst und schließlich einen Maximalwert erreicht, der trotz weiterer Spannungssteigerung nicht überschritten wird. Diesen Maximalwert nennt man „Sättigungsstrom"; er tritt ein, wenn in der Zeiteinheit gerade ebensoviel Ionen bzw. Elektronen an den Elektroden neutralisiert werden wie im Gase neu entstehen.

---

[1]) Bredig, Z. f. ang. Ch. 1898, S. 951; Svedberg, Methoden z. Herst. koll. Lsgn. Dresden 1909; Börjeson und Svedberg, Kolloid-Z. **25**, 154. 1919; Kohlschütter, Z. f. Elektroch. **25**, 309. 1919.

Neben dieser „unselbständigen“ Entladung, wie sie genannt wird, gibt es aber auch eine „selbständige“. Sie setzt ein, wenn die Spannung der Elektroden so hoch wird, daß immer neue Elektronen von der Kathode in das Gas gesandt werden, und die Elektronen im Gase eine derartige Beschleunigung erfahren, daß sie imstande sind, neutrale Atome in Elektronen und positive Atomreste zu spalten. Bei konstanter Spannung wird sich bald ein Gleichgewichtszustand herstellen. Wird aber die Spannung stetig gesteigert, so wird die Anzahl der leitenden Teilchen immer stärker vermehrt, und die Stromstärke wächst weiter an. Fig. 9 gibt eine schematische Darstellung der Verhältnisse.

Nachstehende Ausführungen werden für ein tieferes Verständnis nützlich sein. Frei mit großer Geschwindigkeit sich bewegende Elektronen bezeichnet man auch als Kathodenstrahlen. Spalten diese durch ihre „Stoßwirkung“, die nach Lenard richtiger als Durchquerung zu bezeichnen ist, ein Atom oder eine Molekel in einen positiven Rest und in ein oder mehrere Elektronen, so spricht man in bezug auf letztere von dem Auftreten einer sekundären Kathodenstrahlung oder kurz Sekundärstrahlung.

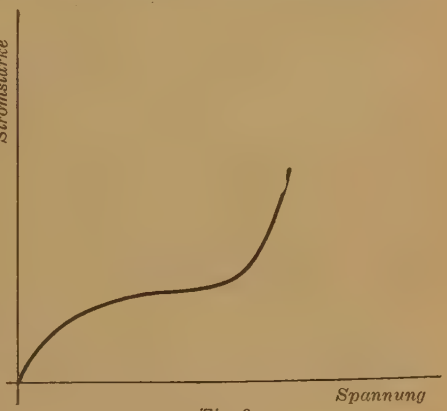


Fig. 9.

Diese hat stets, wie erklärlich, eine im Vergleich zur Primärstrahlung sehr geringe Geschwindigkeit. Wird die Abspaltung eines Elektrons nicht durch primäre Kathodenstrahlung, sondern durch Röntgenstrahlung oder Licht bewirkt, so sollte man zur Unterscheidung von lichtelektrischer Kathodenstrahlung sprechen. Es gibt auch noch andere Ursachen, die eine Abspaltung von Elektronen aus Atomen oder Molekeln herbeiführen. So können durch sogenannte Kanalstrahlen, unter denen man schnell bewegte positive, negative oder neutrale Atome und Molekeln, sowie Quantenpaare [ein mit einem Elektron in der Vereinigung begriffenes positives Atom (Molekel)] versteht, die in nahe derselben Richtung mit größerer als der mittleren thermischen Geschwindigkeit dahinsausen, beim Anprall an eine Molekel Elektronen abgespalten werden, oder der Kanalstrahl kann selbst beim Anprall an ein ruhendes Atom ein Elektron

verlieren. Desgleichen vermag die bloße Wärmebewegung der Atome (Molekeln), insbesondere der elektropositiven Metallatome, Elektronen befreiend zu wirken, wenn die beim Zusammenstoß eintretende gegenseitige Durchdringung des Kraftfeldes groß genug ist. Das Auftreten von Elektronen in einem Gase kann leicht durch Erhöhung seiner Leitfähigkeit nachgewiesen werden.

Ein einziges primäres Elektron kann eine starke Sekundärstrahlung hervorrufen. Die zur Spaltung nötige Energie wird bei der Einwirkung von Kathodenstrahlen von dem Primärelektron genommen und die Geschwindigkeit des letzteren dadurch verlangsamt. Unterhalb einer bestimmten Geschwindigkeit des Primärelektrons findet keine Sekundärstrahlung statt; eine Durchquerung kann dann nicht mehr vor sich gehen, sondern das Elektron wird nun reflektiert, bzw. absorbiert. Je elektronegativer die getroffenen Atome sind, desto größer ist der Energieverlust des Elektrons bei der Reflexion, bzw. desto eher wird es absorbiert. In Metalldämpfen, die ja stark elektropositiv sind, und in Edelgasen tritt praktisch vollkommene Reflexion dieser langsamen Primärelektronen ein. Hinzufügung von kleinen Mengen elektronegativer Stoffe, wie von Chlor und Sauerstoff, begünstigt das Abfangen der Primärelektronen ungemein.

Denken wir uns ein freies Elektron, dem eine gewisse Energiemenge dadurch zugeführt wird, daß es in einem elektrischen Felde eine Spannung V ohne Energieverlust durchläuft. Die Menge der gewonnenen Energie ist dann gleich eV (e Ladung des Elektrons). Genügt diese Energiemenge gerade zur Fortschleuderung des in der äußersten Ringbahn des normalen Atoms sich bewegenden Elektrons ins Unendliche, so bezeichnet man V als die Ionisierungsspannung. Nach der Quantentheorie muß die Energiemenge, wie hier nebenbei bemerkt sei, gleich $h\nu_\infty$ sein, wo h die Plancksche Konstante bedeutet, und ν_∞ die ultraviolette Grenzfrequenz der Absorptionsserie des nicht erregten Gases darstellt. Wir können erwarten, daß, je elektropositiver das Atom ist, desto geringer die Ionisierungsspannung ist, und in der Tat erweisen das die bisher vorliegenden Messungen. Die geringste Spannung mit rund 4 Volt kommt Kalium, Rubidium und Caesium zu.

Mit den soeben gemachten Angaben über die Höhe der Ionisierungsspannung steht die Beobachtung im Einklang, daß die von einem Primärelektron bei gleichem Geschwindigkeitsverlust erzeugte Menge der Sekundärstrahlung bei Metallatomen größer gefunden wurde als in Luft. Denn da die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlung in den untersuchten Fällen gleich gefunden wurde, so bedeutet das, daß die Abtrennungsarbeit bei den ersten

Atomen geringer ist als bei den elektronegativen Luftmolekeln. Auf Grund zahlreicher Erfahrungen darf man sogar erwarten, daß bei der Anlagerung eines weiteren Elektrons an ein neutrales elektronegatives Atom eine Energieabgabe stattfindet. Das bedeutet, daß dem negativen Ion eine größere Stabilität zukommt als dem neutralen Atom, und daß das letztere eine Affinität zum Elektron besitzt. Wir können also von einer Affinität der positiven Ionen und der neutralen elektronegativen Atome zum Elektron sprechen. Ein direktes Maß für die erstere haben wir in der Bestimmung der Ionisierungsspannung kennen gelernt; für die letztere besitzen wir keine direkte Bestimmungsmethode. Die Bildung positiver Ionen aus elektronegativen Atomen würde offenbar einen sehr großen Arbeitsaufwand erfordern und wird deswegen nur in Ausnahmefällen stattfinden können; dasselbe gilt für die Bildung negativer Ionen aus elektropositiven Atomen.

An dieser Stelle sei kurz auf die interessante Feststellung hingewiesen, daß die Affinität des Elektrons zum Wasserstoffion nahe so groß ist wie die Affinität des Chlor-, Brom- oder Jodions zum Wasserstoffion, deren Affinitäten wiederum untereinander nahezu gleich sind.

Wird ein Elektron von einer Molekel abgetrennt, so wird, falls durch das abgetrennte Elektron die Bindung eines Atoms an den Rest der Molekel vermittelt wurde, indirekt ein Zerfall dieses Molekelrestes eintreten. Eine direkte Spaltung der Molekel durch Übertragung der kinetischen Energie des primären Elektrons auf das Atom erscheint wegen der geringen Masse des Elektrons nicht denkbar. Es ist ja auch vorhin betont worden, daß ein schnell fliegendes Elektron ein Atom durchquert und nicht mit demselben „zusammenstößt". Die direkte Wirkung ist stets nur die Abtrennung eines sekundären Elektrons. Über die Art, wie die Energieübertragung vor sich geht, sind wir uns freilich im Unklaren. Bei erheblicher Geschwindigkeit der Primärstrahlung können mehrere Elektronen aus einem Atom bzw. einer Molekel gleichzeitig oder nacheinander abgespalten werden.

Bei den vorstehend geschilderten Wirkungen handelt es sich stets um Abspaltung von Elektronen, wobei der Atomrest dann positiv geladen zurückbleibt. Die Spaltung einer Molekel in ein positives und ein negatives Ion, wie es bei der elektrischen Dissoziation in Lösungen zu beobachten ist, kommt bei den elektrischen Erscheinungen in Gasen nur in untergeordnetem Maße vor.

Kurz zusammengefaßt spielen sich also in einem in ein elektrisches Feld gebrachten Gase folgende Vorgänge ab. Schnell bewegte Elektronen werden sekundäre Elektronen abspalten, indem sie Atome (Molekeln) durchqueren; die Kanalstrahlen

werden durch Stoß ionisierend wirken. Langsame Elektronen werden mit mehr oder weniger Energieverlust je nach der Natur des getroffenen Atoms reflektiert und schließlich angelagert werden. Dadurch entstehen negativ geladene Atome — negative Gasionen. Diese können sich ebenso wie die durch Abtrennung der Elektronen entstandenen positiven Gasionen weiterhin an neutrale Atome oder Molekeln anlagern und mit denselben Molionen bilden; letztere entstehen namentlich bei höheren Drucken in erheblichen Mengen, wie aus den experimentell bestimmten Wanderungsgeschwindigkeiten der positiven und negativen Elektrizitätsträger geschlossen werden kann. Außerdem werden manche durch Abtrennung eines Elektrons instabil gewordene positiv geladene Molekelreste freiwillig zerfallen oder, wie man sagt, dissoziieren und dann Anlaß zu neuen chemischen Umsetzungen geben, die auch infolge der zertrümmernden Wirkung von Kanalstrahlen auf manche Molekeln sowie durch Einwirkung der positiven und negativen Gasionen aufeinander eintreten können.

Außer der Abtrennung eines Elektrons kann durch primäre Kathodenstrahlen oder andere Einflüsse auch ein in einer Bahn um den Atomkern sich bewegendes Elektron in eine andere Bahn geschleudert werden, in der es dann weiter schwingt, um nach Aufhören der wirksamen Ursache in die ursprüngliche Bahn zurückzuspringen. Ist das vom primären Kathodenstrahl aufgenommene Quant $h\nu$, so wird beim Zurückfallen des Elektrons in die alte Bahn Licht von der Frequenz ν ausgestrahlt. Nach dieser Auffassung ist jede Emission von Strahlung (Licht) durch ein Atom verbunden mit einem Übergang von einem Zustand höheren Energieinhalts zu einem solchen geringeren, jede Absorption mit einem Übergang in entgegengesetzter Richtung. Wird ein Elektron auf eine höherquantige Bahn gehoben, so erhält man sozusagen eine andere Modifikation des Atoms, deren chemische Eigenschaften sich allerdings in den meisten Fällen infolge ihrer kurzen Lebensdauer der Beobachtung entziehen werden; denn die Lebensdauer liegt vielfach nur in der Größenordnung von 10^{-8} Sekunden. Unter günstigen Umständen können aber solche angeregte Atome neue eigenartige Verbindungen eingehen, auf deren tatsächliches Entstehen bestimmte experimentelle Tatsachen deuten.

Es ist ohne weiteres klar, daß zwischen Gasionen und elektrolytischen Ionen nur eine beschränkte Analogie vorhanden sein kann. Einer positiv geladenen H_2- oder O_2-Gasmolekel oder einem fünf-, sechs- oder gar siebenwertigen positiven Hg-Gasion hat man z. B. nichts Entsprechendes in der Elektrolyse an die Seite

zu setzen. Bei der Gasionisation können außer den Valenzelektronen, die allein bei chemischen Reaktionen in Betracht kommen, auch noch andere fester gebundene Elektronen, die dem Atomkern benachbarter sind, abgespalten werden. Ebenso können die chemisch indifferenten Edelgase ionisiert werden.

Nach dieser Schilderung wird es uns nicht Wunder nehmen, wenn unter dem Einfluß elektrischer Entladungen in Gasgemischen auch chemische Umsetzungen stattfinden. So werden durch die sogenannte stille elektrische Entladung Wasserstoff und Cyan in Blausäure, Kohlenoxyd und Wasserdampf in Ameisensäure, Wasserstoff und Stickstoff in Ammoniak, Stickstoff und Sauerstoff in Stickoxyd bzw. Stickstoffdioxyd übergeführt, Wasserstoff in Hyzon (H_3), Sauerstoff in Ozon und Stickstoff in eine aktive Modifikation verwandelt. Die Umwandlung vollzieht sich im allgemeinen nur zum Teil, vorausgesetzt, daß keine Ausscheidung fester oder flüssiger Körper stattfindet; es tritt ein Gleichgewichtszustand oder richtiger ein stationärer Zustand ein, bei dem eben so viele Molekeln der Verbindung in der Zeiteinheit wieder zerstört wie gebildet werden. Eine eingehende Untersuchung[1]) bei dem Wasserstoff-Stickstoffgemisch hat gezeigt, daß das bei der stillen elektrischen Entladung zwischen Wasserstoff-Stickstoff einerseits und Ammoniak andererseits sich einstellende Gleichgewicht dem Massenwirkungsgesetz (s. später) nicht gehorcht; es ist vom Abstand der Elektroden und bei sehr kleinem Abstand auch von den elektrischen Größen, wie Stromstärke bzw. Spannung, erheblich abhängig. Von letzteren hängt auch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung in der Weise ab, daß mit steigender Stromstärke die Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniaks zunimmt. Die Temperatur des Gasgemisches war bei den meisten Versuchen Zimmertemperatur, das Gleichgewicht lag im günstigsten Falle bei einigen Prozenten Ammoniak. Für eine technische Gewinnung von Ammoniak nach dieser Methode liegen die Verhältnisse ungünstig.

Bei der auf Seite 24 besprochenen Stickoxydbildung in der Hochspannungsflamme konnte die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes nachgewiesen werden, und die sich dort einstellenden Gleichgewichte konnten als thermische Gleichgewichte angesprochen werden[2]). Arbeitet man aber bei niedrigeren Temperaturen, wie es Warburg und Leithäuser und insbesondere

---

[1]) Le Blanc und Davies, Z. f. Elektroch. **14,** 361 u. Z. f. physik. Chem. **64,** 665. 1908; Le Blanc, Ber. K. Sächs. Ges. Wiss. Math.-phys. Kl. **66,** 38, 1914.

[2]) Le Blanc und Niiranen, Z. f. Elektroch. **13,** 297. Grau und Russ, Z. f. Elektroch. **13,** 573. 1907.

Haber und König[1]) in einer ausführlichen Untersuchung getan haben, so stellen sich nicht mehr die dem thermischen Gleichgewicht entsprechenden Konzentrationen ein, und bei Variation des Verhältnisses von Sauerstoff zu Stickstoff im ursprünglichen Gemisch ändern sich die nach der Gleichgewichtseinstellung unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ermittelten Konstanten. In Luft von 100 *mm* Quecksilberdruck gelang es den beiden letztgenannten Forschern im gekühlten Hochspannungslichtbogen 10 Volumprozente Stickoxyd zu erzeugen, während bei den technisch ausgeführten Verfahren in der Hochspannungsflamme in Luft von gewöhnlichem Druck kaum mehr als 2,5% erzielt werden dürften. Trotzdem ist das erstere Verfahren bisher technisch nicht verwertbar, weil bei ihm die Bewältigung großer Energiemengen mit einfacher Apparatur nicht möglich ist.

Auf Grund des vorliegenden Materials können wir sagen, daß es außer der thermischen auch eine „elektrische" Gleichgewichtseinstellung gibt. Erstere kommt dann zur Geltung, wenn Temperaturen vorliegen, bei denen die thermischen Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber den „elektrischen" hohe Werte annehmen. Die letzteren scheinen im Gegensatz zu den thermischen, soweit es die wenigen vorliegenden Versuche erkennen lassen, durch Temperaturerhöhung nicht sonderlich gesteigert zu werden; wir dürfen somit erwarten, daß bei niederen Temperaturen aufgefundene elektrische Gleichgewichte durch Temperaturerhöhung schließlich (unter Beibehaltung des elektrischen Feldes) in thermische übergeführt werden können.

Vergleichen wir die untersuchten elektrischen Gleichgewichte mit den thermischen, so sehen wir, daß die ersteren bei niederer Temperatur den letzteren bei höherer Temperatur entsprechen. Stickstoff und Wasserstoff, sowie Stickstoff und Sauerstoff lieferten im elektrischen Felde bei niederer Temperatur Konzentrationen an Ammoniak bzw. an Stickoxyd, die thermisch erst bei wesentlich höheren Temperaturen hätten gebildet werden können. Es werden hier also durch die turbulenten im elektrischen Felde sich abspielenden Vorgänge Zustände geschaffen, die denen ohne Feld bei höherer Temperatur vergleichbar sind. Ob das durchweg der Fall ist, muß dahingestellt bleiben.

Schließlich sei noch kurz auf die chemische Wirkung der Strahlen radioaktiver Stoffe eingegangen. Man unterscheidet α-, β- und γ-Strahlen; die ersten bestehen aus positiven He-Atomionen, die zweiten aus Elektronen, die dritten sind ohne Ladung

[1]) Z. f. Elektroch. **13**, 725. 1907.

und von der Art der Röntgenstrahlen. Auch diese Strahlen wirken ionisierend und können chemische Umsetzungen veranlassen. Im Kapitel „Elektrolyse ohne Elektroden“ kommen wir auf diese Versuche näher zu sprechen.

Wir wollen nun diese Erörterungen, die uns einen Einblick gerade in elektrochemische Probleme neuester Zeit gewährt haben, schließen und zu einem kurzen geschichtlichen Abriß der Elektrizitätslehre übergehen, der uns dann schnell zu den Anfängen und der weiteren Entwicklung der Elektrochemie, die sich zunächst auf wässerige Lösungen beschränkte, führen wird.

II.

Entwickelung der Elektrochemie bis gegen Ende des 19. Jahrhunderts.

Zum ersten Mal sind die elektrischen Erscheinungen vor nahezu 2500 Jahren wahrgenommen worden. Thales hat, wie es scheint, die Beobachtung gemacht, daß der Bernstein, ἤλεκτρον, unter Umständen die Fähigkeit erlangt, leichte Körper wie Holzschnitzel, Federn usw. anzuziehen. Später fand man, daß auch anderen Stoffen die gleiche Fähigkeit zukommt. Die Erscheinungen der atmosphärischen Elektrizität sind natürlich den Alten seit undenklichen Zeiten bekannt gewesen, denn Gewitter und das, was wir jetzt Elmsfeuer nennen, sind namentlich in den südlichen Gegenden keine Seltenheiten; man war jedoch weit davon entfernt, diese Phänomene als „elektrische“ anzusprechen. Bis vor 300 Jahren waren überhaupt unsere Kenntnisse von der Elektrizität höchst mangelhaft; erst durch William Gilbert wurden sie im Anfange des 17. Jahrhunderts etwas vermehrt. Er prägte das Wort „elektrisch“, lehrte zu den sehr wenigen bis dahin bekannten Stoffen, die durch Berührung elektrisch werden, eine ganze Menge neuer kennen und zeigte, daß anderen wiederum, wie den Metallen, diese Fähigkeit abgeht. Von nun an wurde dem Studium der Elektrizität ein größeres Interesse entgegengebracht; man erfand bald Hilfsmittel, stärkere elektrische Wirkungen zu erzeugen, und 1733 wurde von Dufay der wichtige Satz zuerst ausgesprochen, daß es zwei entgegengesetzte Elektrizitäten gäbe, die er als Glas- und als Harzelektrizität voneinander unterschied.

Gegen Ende des 18. Jahrhunderts hatte sich die Kenntnis bereits derartig erweitert, daß man fünf Arten von Elektrizitätsquellen verzeichnen konnte. Die gewöhnliche und bis auf Frank-

lin einzige Quelle war die Reibung, dieser fügte die Atmosphäre als zweite hinzu. Eine dritte wurde von Wilke entdeckt: Beim Erstarren geschmolzener Substanzen entsteht Elektrizität, die er electricitas spontanea nannte. Als eine vierte hatte sich die Erwärmung des Turmalins erwiesen, und als fünfte und letzte der lebende tierische Organismus: man hatte die Fähigkeit des Zitterrochens, Zitteraals und Zitterwelses, elektrische Schläge zu erteilen, mit Sicherheit erkannt.

Das Jahrhundert sollte nicht zu Ende gehen, ohne daß eine weitere und sehr ergiebige Elektrizitätsquelle den oben genannten hinzugefügt wurde. Die Entdeckung dieser galvanischen Elektrizität (1790) war nicht die Frucht langwieriger Überlegung, sondern war, wie man so sagt, dem Zufall zu verdanken. Galvani, medizinischer Professor an der Universität zu Bologna, präparierte einen Frosch, während in der Nähe einer seiner Mitarbeiter mit einer Elektrisiermaschine Funken erzeugte. Als ein anderer, der ihm zur Hand ging, mit der Spitze des Skalpellmessers die inneren Schenkelnerven des Frosches berührte, geriet das Präparat in heftige Zuckungen. Die beobachtete Gleichzeitigkeit von Funkenentladung und Zuckung legte den Gedanken nahe, daß die erstere Erscheinung die Ursache für letztere sei. Bei der Weiterverfolgung dieser Beobachtung, die wir heute als eine Induktionswirkung des elektrischen Funkens bezeichnen und die mit dem Galvanismus nichts zu tun hat, wurde auch die Wirkung der atmosphärischen Elektrizität erprobt, indem Froschpräparate, die einen kupfernen Draht im Rückenmark trugen, mit den Beinen an einem eisernen Geländer aufgehängt wurden. Das Wetter war jedoch heiter und Veränderungen in der atmosphärischen Elektrizität, die die gewünschten Induktionserscheinungen hätten hervorbringen können, traten nicht ein. Müde des langen Wartens brachte Galvani den herunterhängenden Draht mit dem eisernen Geländer in Berührung, von dem Gedanken geleitet, daß dadurch die in dem Tiere von außen aufgenommene und angehäufte Elektrizität vielleicht leichter zur Entladung gebracht würde. Und tatsächlich beobachtete er jetzt häufiger Zuckungen. Zuerst schrieb er also, wie gesagt, diese Zuckungen noch dem Einfluß der atmosphärischen Elektrizität zu, und erst spätere, im Zimmer angestellte Versuche belehrten ihn, daß sie nichts damit zu tun hatten, und daß er sie bei Innehaltung der gegebenen Bedingungen an jedem Ort und zu jeder Zeit wieder hervorrufen konnte.

Hiermit war eine Entdeckung von einer Tragweite gemacht, wie sie kaum einer zweiten zukommt. Die Zuckungen wurden als durch Elektrizität veranlaßt angesehen, und es erhob sich

nun die Frage: woher stammt bei diesem Versuch die Elektrizität? Galvani gab die Antwort dahin, daß sie aus dem Präparat stamme, das er einer geladenen Leydener Flasche verglich; Muskel und Nerv seien den beiden Belegungen gleich zu achten, der metallene Schließungsbogen diene dazu, die Entladung zu bewerkstelligen. Ähnlich wie die elektrischen Fische, nur nicht in solcher Stärke, sei jeder tierische Organismus eine Elektrizitätsquelle, und man könne die Hoffnung hegen, nun bald Aufschluß über die inneren Lebensbedingungen zu erhalten.

Zunächst wurde Galvanis Ansicht von den Physikern, die diese Aufsehen erregenden Versuche natürlich vielfach wiederholten, ohne Widerspruch angenommen, und auch Volta, der schon damals sich eines besonderen Rufes erfreute, neigte ihr zu. Bald jedoch, aufmerksam gemacht durch die Beobachtung, daß die Zuckungen nur stark auftraten, wenn der metallene Schließungsbogen aus zwei verschiedenen Metallen gebildet war, dagegen schwach waren oder überhaupt ausblieben, wenn jener aus einem einzigen Metall bestand, fand er bei ein, gehenderen Versuchen, daß stets ein elektrischer Strom entstand, wenn zwei Metalle und eine Flüssigkeit zu einem Stromkreise verbunden waren. Damit war die Unhaltbarkeit von Galvanis Auffassung bewiesen, und Volta schwankte nur, ob er den Sitz der Elektrizität an der Berührungsstelle der beiden Metalle oder an den Berührungsstellen der Metalle mit einer Flüssigkeit zu suchen habe: das feuchte Froschpräparat selbst sei nichts als ein empfindliches Elektroskop. Schließlich verlegte Volta den Sitz für die elektrische Erregung hauptsächlich an die Berührungsstelle der Metalle untereinander und sah die durch Berührung von Metall und Flüssigkeit hervorgebrachten Wirkungen als nebensächlich an; er schuf damit eine Anschauungsweise, die, wenn auch nicht unangefochten, viele Jahrzehnte hindurch herrschend war, und von der man sich erst später freigemacht hat.

Erwähnt sei an dieser Stelle, daß Volta Leiter erster und zweiter Klasse in der Folge voneinander unterschied. Zu den ersten rechnete er die Metalle, Kohle, sowie einige in der Natur vorkommende Verbindungen, zu den zweiten wässerige Flüssigkeiten aller Art. Diese Unterscheidung ist im wesentlichen beibehalten worden. Wir können nach unseren heute maßgebenden Anschauungen Leiter erster Klasse als solche definieren, die den elektrischen Strom mit Hilfe der Elektronen ohne nachweisbare Bewegung ponderabler Materie leiten, während bei den Leitern zweiter Klasse die Leitung des Stromes stets unter Bewegung

ponderabler Materie erfolgt. Bemerkenswert ist, daß bei den Leitern erster Klasse die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur fast stets abnimmt (zu den Ausnahmen gehört Kohle), bei Leitern zweiter Klasse fast stets zunimmt. Sodann hat es sich als Tatsache gezeigt, die auch die Elektronentheorie zu erklären versucht, daß die (nicht zu schlecht) metallisch leitenden Stoffe selbst in dünnen Schichten undurchsichtig sind, während die anderen das Licht stets mehr oder weniger durchlassen.

Diese eben genannten Eigenschaften werden in vielen Fällen eine leichte Entscheidung über den Charakter der Leitfähigkeit zulassen. Es gibt auch Stoffe mit gemischter Leitfähigkeit, wie wir später sehen werden. Übrigens haben wir solche bereits bei den Gasen kennen gelernt, denn bei diesen vermitteln sowohl Elektronen wie Ionen die Leitung.

Für die Leiter erster Klasse stellte Volta schon ziemlich früh die Spannungsreihe auf, d. h. er ordnete sie derartig, daß, wenn zwei von ihnen durch einen bestimmten dazwischen befindlichen Leiter zweiter Klasse und gleichzeitig direkt miteinander verbunden werden, der entstehende elektrische Strom von dem in der Reihe höher stehenden Gliede durch die Flüssigkeit zu dem niedriger stehenden übergeht. Die Spannung wird um so stärker, je weiter die einzelnen Glieder in der Tabelle auseinanderstehen. Die Größe der Spannung ist, wie schon hier bemerkt sei, nur von der stofflichen Natur der beiden Metalle und der Flüssigkeit abhängig: auf die Größe der Berührungsfläche zwischen den drei Leitern und ihre sonstigen Dimensionen kommt es nicht an.

Nach Aufstellung dieser Spannungsreihe machte Ritter die fundamentale Entdeckung, die übrigens, wie es häufig zu gehen pflegt, keineswegs die gebührende Aufmerksamkeit erregte, daß die Metalle in ihr so aufeinander folgten, wie sie einander aus ihren Lösungen zu fällen imstande wären. Zink, Kupfer, Silber ist die Ordnung in der Spannungsreihe, und das Zink fällt aus Kupferlösungen metallisches Kupfer, und aus Silberlösungen fällen Zink und Kupfer metallisches Silber. Damit war bereits auf den Zusammenhang zwischen galvanischen und chemischen Erscheinungen hingewiesen, und es kann diese Entdeckung als der Anfang der wissenschaftlichen Elektrochemie bezeichnet werden.

Etwas später gab sodann Volta das „Spannungsgesetz“. Dieses sagt aus, daß zwischen zwei Metallen, gleichgültig ob sie sich direkt berühren oder durch eine Reihe anderer Metalle getrennt sind, stets die gleiche unveränderliche Spannung

besteht. Aus diesem Gesetz geht die Unmöglichkeit hervor, einen elektrischen Strom in einem ganz aus metallenen Leitern gebildeten Kreise zu bekommen, denn sämtliche an den Berührungsstellen der Metalle angenommenen Spannungen müssen sich in einem solchen Kreise gerade aufheben. Für die Leiter zweiter Klasse galt nach Volta das Spannungsgesetz nicht; durch eine leitende Flüssigkeit konnten zwei Metalle, nahezu ohne daß eine neue Spannung hereingebracht wurde, miteinander verbunden werden, da ja an der Berührungsstelle der Leiter erster und zweiter Art nur geringe Spannungen auftreten sollten. So sollte z. B. bei der Kreisanordnung

die Elektrizität nahezu mit der zwischen Zink und Kupfer bestehenden Spannung durch den Stromkreis fließen.

Solange man in der Hauptsache auf die Reibungselektrizität angewiesen war, hatte man der Einwirkung elektrischer Vorgänge auf chemische nur nebenher seine Aufmerksamkeit geschenkt. Die Elektrizitätsmengen, über die man verfügte, waren eben zu gering, um bedeutende chemische Wirkungen hervorbringen zu können. Vereinzelte hierher gehörige Tatsachen waren jedoch seit Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt; man wußte, daß durch den elektrischen Funken aus den Metalloxyden die Metalle „revivifiziert" werden konnten, und man hatte auch bemerkt, daß Luft, die von Funken durchschlagen wurde, sich braun färbte und in Berührung mit Wasser ihr Volum verkleinerte, während das Wasser infolge der Aufnahme der gebildeten Salpeter- und salpetrigen Säure saure Reaktion annahm. Wer hätte damals daran denken können, daß diese Beobachtung, wie wir auf Seite 24 gesehen haben, die Grundlage für eine neue Industrie werden sollte!

In ausgedehnterem Maßstabe wurden die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes erst studiert, nachdem Volta seine „Säule" gebaut hatte. Letztere bestand aus Zinkstücken, feuchten, womöglich mit einer Salzlösung getränkten Stücken Pappe oder dgl. und Silberstücken, die in der genannten Reihenfolge abwechselnd aufeinander gelegt wurden. Statt Zink und Silber konnten auch andere Metalle genommen werden; je nach der Wahl der Metalle änderte sich die Stärke der Säule, die im übrigen noch von der Anzahl der einzelnen Glieder, die sie zusammensetzten, abhing. Jeder, der nur irgend in der Lage dazu war, baute sich eine solche Säule, und die wissenschaftlichen Zeitschriften vom Anfang des 19. Jahrhunderts sind voll von Beschreibungen der Versuche, die mit der Säule angestellt wurden. Bemerkenswert ist, daß Volta selbst nichts von den

chemischen Wirkungen seiner Säule erwähnt, obwohl aus seinen Versuchen zu schließen ist, daß er z. B. die Zersetzung des Wassers wahrgenommen haben muß. Er wußte offenbar mit diesen Erscheinungen nichts Rechtes anzufangen.

So blieb die Entdeckung, daß die Säule das Wasser zersetzen könne, anderen vorbehalten: zu Beginn des neuen Säkulums wiesen Ritter und Davy nach, daß beim Durchleiten des Stromes durch das Wasser an dem mit dem einen Ende der Säule verbundenen Draht Wasserstoff erschien, an dem anderen Sauerstoff, der den Draht, falls dieser aus unedlem Metall bestand, oxydierte. Nicht übersehen wurde, daß die Flüssigkeit an der Seite, an der der Wasserstoff sich entwickelte, alkalisch, an der anderen, falls Sauerstoff auftrat, sauer wurde. Wurde die Sauerstoffentwicklung infolge von Metallauflösung vermieden, so blieb die Flüssigkeit neutral.

Sehr überraschend ist es, daß schon zu dieser Zeit (1802) eingehende Messungen über den Verlauf der elektroskopischen Spannung einer Voltaschen Säule von Erman angestellt

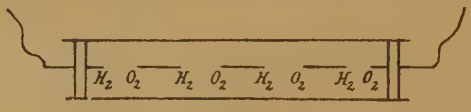


Fig. 10.

wurden, die bis auf den heutigen Tag grundlegend geblieben sind. Erman schaltete in den Stromkreis ein mit Wasser gefülltes silbernes Rohr ein, an dessen Enden Glasstücke angekittet waren, durch die die Drähte der Batterie gingen. Beim Anbringen des Elektroskopes an beliebige Stellen des silbernen Rohres zeigte dieses, wenn die Voltasche Säule geschlossen war, das Vorhandensein von Elektrizität an, und Erman stellte den wichtigen Satz auf: „Die Wassersäule, welche sich im Gasapparate zwischen den beiden Batteriedrähten befindet, enthält während des galvanischen Prozesses wirklich Elektrizität."

Der Verlauf der elektroskopischen Spannung geschieht auch nach Einschaltung von Flüssigkeitssäulen in der Art, wie wir auf Seite 9 und folgenden gesehen haben. Nur finden an den beiden Polen, weil es sich dort um Arbeitsleistungen handelt, Potentialsprünge statt. Erman legte weiterhin unangreifbare Metalldrähte in der in Fig. 10 angegebenen Weise zwischen die beiden Pole und beobachtete an den Enden überall Gasentwicklung und zwar derart, daß dem Wasserstoff erzeugenden Ende des einen Drahtstückes das Sauerstoff gebende des anderen gerade gegenüber stand. Die Leitung des Stromes geschieht zum Teil durch das Wasser,

zum Teil durch die Metalldrähte[1]). Auch in diesem Falle regelt sich die Verteilung der elektroskopischen Spannung des Stromkreises wie früher. Durch passende Verbindung mit dem Erdboden kann man bewirken, daß die ganze Wassersäule sowie die in ihr befindlichen Drähte nur positive oder nur negative Elektrizität in allen ihren Teilen oder endlich der eine Teil der Säule positive, der andere negative anzeigen.

Große Schwierigkeiten machte dazumal den Forschern das getrennte Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff an den beiden in das Wasser gesteckten Drahtenden der Säule und die Entstehung von Alkali und Säure. Entstehen die letzteren durch die Einwirkung der Elektrizität auf das Wasser? Das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes war damals noch keineswegs allgemein anerkannt, so daß eine solche Annahme nicht von vornherein als absurd erklärt werden konnte, sondern einer Prüfung unterworfen werden mußte. Dieser Arbeit unterzogen sich zuerst S i m o n und einige Jahre später D a v y; sie wiesen in einer ausgezeichneten Experimentaluntersuchung nach, daß reines Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff unter Einwirkung des elektrischen Stromes zerfällt, die Bildung von Säure und Basis den Verunreinigungen zuzuschreiben ist. Weiterhin stellte D a v y einige höchst wichtige Versuche über die Wanderung von Basis und Säure zu den beiden Polen an, für die erst vor nicht langer Zeit auf Grund neuer Theorien eine befriedigende Erklärung gefunden worden ist. Ich gebe diese Versuche, weil sie wissenswerte Erscheinungen betreffen, in Kürze wieder, das Verständnis für sie werden erst die nachfolgenden Kapitel gewähren können.

Verbinden wir zwei Platindrähte mit dem positiven bzw. mit dem negativen Pol einer Voltaschen Säule und stecken von den beiden freibleibenden Enden, die wir je nach ihrer Polverbindung als positives oder negatives bezeichnen wollen, das eine in ein Gefäß mit reinem Wasser, das andere in eines mit Kaliumsulfatlösung — die Gefäße seien durch einen mit Wasser gefüllten Heber verbunden —, so tritt beim Hindurchleiten des

---

[1]) Hat das Wasser durch Auflösen von Sauerstoffsalzen eine größere Leitfähigkeit erlangt oder ist der Platindraht zu kurz, so tritt an seinen Enden k e i n e Gasentwicklung auf, und er beteiligt sich auch nicht an der Stromleitung. Letztere und zugleich die Gasentwicklung treten erst merkbar ein, wenn der Potentialabfall in der zwischen den beiden Drahtenden und dem Draht parallel befindlichen Flüssigkeitsschicht den Wert von rund 1,7 Volt (Zersetzungsspannung des Wassers) erlangt hat. Das völlige Verständnis dieser auch für die Technik wichtigen Vorgänge kann erst das Studium der Polarisation (Abschnitt VIII) bringen. Siehe näheres bei D a n n e e l, Z. f. Elektroch. **9**, 256. 1903.

elektrischen Stromes nach kürzerer oder längerer Zeit am positiven Pol die Säure und am negativen Pol das Alkali auf. Das gleiche tritt auch ein, wenn man drei Gefäße nimmt, in die beiden äußeren, in denen die Platindrähte stecken, Wasser und in das mittlere Kaliumsulfatlösung tut. Es hat also den Anschein, als ob der positive Pol die Säure und der negative das Alkali anzöge und auf diese Weise eine Zersetzung des Salzes bewirkt würde. In Davy regte sich nun begreiflicherweise der Wunsch, das Fortschreiten des Alkalis und der Säure aus dem Salz bis zu den Polen zu verfolgen, und er bediente sich dazu des Lackmuspapieres. Zu seinem großen Erstaunen fand er, daß das erste Auftreten von alkalischer oder saurer Wirkung unmittelbar an den Polen geschieht und die Wirkung sich von dort aus allmählich verbreitet. Da Alkali und Säure zu den Polen wandern können, ohne auf das Lackmuspapier zu wirken, so werden sie möglicherweise auch, sagte sich Davy, durch Stoffe hindurchkönnen, zu denen sie große chemische Verwandtschaft haben. In der Tat hinderte konzentrierte Alkalilösung, die der Säure, und konzentrierte Säurelösung, die dem Alkali in den Weg gestellt war, keineswegs das Auftreten der beiden Stoffe an den Polen. In der Alkalilösung war aber etwas von der Säure und in der Säurelösung etwas von dem Alkali des benutzten Salzes nachweisbar. Die chemische Verwandtschaft schien also doch wenigstens etwas zurückgehalten zu haben. Wurde bei Anwendung von Kaliumsulfat gesättigtes Barytwasser der Schwefelsäure entgegengestellt, so fand Bildung von schwefelsaurem Baryum statt, und erst nach langer Zeit erschien etwas Schwefelsäure am Pol. Hier hatte die chemische Verwandtschaft die elektrische Anziehung gänzlich überwunden.

Bald darauf krönte Davy seine experimentellen Arbeiten mit der Abscheidung der Alkalimetalle aus den Ätzalkalien und legte damit den Grund zu der heute fabrikmäßig betriebenen Gewinnung von metallischem Natrium, z. B. nach dem sogenannten Castnerschen Verfahren. Das Wesentliche des letzteren besteht darin, daß das geschmolzene Ätznatron nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt und das an der Kathode ausgeschiedene Natrium mit Hilfe eines feinmaschigen Eisennetzes von der Anode abgehalten wird. An der Anode werden die Hydroxylgruppen in Freiheit gesetzt, die zu Sauerstoff und Wasser zusammentreten. Ersterer entweicht zum größten Teil, letzteres löst sich in der Schmelze auf und gelangt zu dem an der Kathode ausgeschiedenen Natrium, von dem gerade die Hälfte wieder unter Wasserstoffentwicklung in Ätznatron zurückverwandelt wird, so daß die Ausbeute niemals 50% übersteigt. Will man

eine höhere Ausbeute erzielen, so muß man für Entfernung des Wassers sorgen oder es wenigstens von der Kathode abhalten; einige Verfahren streben dies an. Ist die Temperatur zu hoch, so löst sich das metallische Natrium in der Schmelze auf und wird an der Anode wieder oxydiert; die Ausbeute wird dann schließlich Null[1]). Durch folgende Gleichungen kann der normale Verlauf des Prozesses ausgedrückt werden:

$$2\,NaOH = 2\,Na + 2\,OH;\; 2\,OH = O + H_2O;$$
$$Na + H_2O = H + NaOH.$$

Wie schnell übrigens schon damals rein wissenschaftliche Beobachtungen auch technisch zu verwerten gesucht wurden, zeigen die Bemühungen von Sömmering, der bereits 1809 die Fähigkeit der Säule, Wasser unter Gasentwicklung zu zersetzen, zur Herstellung eines elektrolytischen Telegraphen benutzen wollte, bei dem der Eintritt der Gasentbindung zur Übermittlung von Zeichen dienen sollte. Erfolg hatte freilich Sömmering nicht; auch ein Versuch, Napoleon I. für die Angelegenheit zu interessieren, schlug fehl, wobei dieser mißachtend die Äußerung tat: c'est une idée germanique.

In jene Zeit fiel der Beginn der Laufbahn von Berzelius. In einer der ersten Arbeiten, die er in Gemeinschaft mit Hisinger unternahm, studierte er die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Lösungen verschiedener anorganischer Stoffe, und die wesentlichste Frucht war die Aufstellung einer elektrochemischen Theorie, die Jahrzehnte hindurch die gesamte Chemie beherrschte. Nach ihr werden die verschiedenen chemischen Atome, ähnlich wie ein Magnet, mit zwei Polen versehen, wenn sie miteinander in Berührung kommen. Jedoch ist der eine Pol gewöhnlich sehr viel stärker als der andere, so daß das Atom „unipolar", elektropositiv oder -negativ, reagiert. Von der Größe der Ladungen hängt die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Elemente ab. Die positiv geladenen Teilchen reagieren mit den negativ geladenen, die entgegengesetzten Elektrizitäten gleichen sich zum Teil aus, und die entstandene Verbindung ist positiv oder negativ elektrisch, je nachdem von den beiden zusammengetretenen Elementen das eine einen Überschuß von positiver oder das andere einen von negativer Elektrizität besessen hatte. Während auf diese Weise die Entstehung einer Verbindung aus den Elementen erklärt wurde, wurde das Zusammentreten von zwei Verbin-

---

[1]) Näheres bei Le Blanc und Brode: Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron und Ätzkali. Z. f. Elektroch. **8,** 697. 1902; Neumann, Z. f. angew. Chem. **1914,** I, 195; s. a. Baur, Z. f. Elektroch. **27,** 194. 1921.

dungen zu einer Doppelverbindung in ähnlicher Art gedeutet; die beiden entgegengesetzten Elektrizitäten, die den Verbindungen eigen waren, sollten sich auch hier wiederum zum Teil oder auch nahezu vollständig ausgleichen. Ein Beispiel mag die Sache veranschaulichen.

Ein positiv geladenes Kaliumatom tritt mit einem negativ geladenen Sauerstoffatom zu KO zusammen (es galten damals andere Atomgewichte als heute); da aber das Kalium mehr positive Elektrizität besitzt als der Sauerstoff negative, so bleibt der Verbindung KO eine gewisse Menge positiver Elektrizität. Ein negatives Schwefelatom[1]) tritt mit drei negativen Sauerstoffatomen zu der Verbindung SO_3 zusammen, die ihrerseits infolge der rückständigen negativen Elektrizitätsmenge negativ geladen ist. Weiterhin verbinden sich KO und SO_3 zu KO SO_3, das noch etwas positive Elektrizität besitzt. In analoger Weise hat man sich dann schwefelsaure Tonerde $Al_2O_3(SO_3)_3$ entstanden zu denken, nur mit dem Unterschiede, daß diese in geringem Maße negativ elektrisch ist. Die Bildung des Doppelsalzes $KOSO_3 + Al_2O_3\,(SO_3)_3$ erklärt sich nun ohne weiteres durch die Vereinigung der beiden verschieden elektrischen Komponenten, des schwefelsauren Kalis und der schwefelsauren Tonerde.

Durch vorstehende Anschauung wurden also die chemischen Vorgänge mit den elektrischen eng verknüpft, und es wurde der Dualismus in die anorganische und damit allgemein in die Chemie eingeführt, denn damals kannte man fast nur anorganische Chemie. Jede Verbindung dachte man sich aus zwei Teilen zusammengesetzt, die dann ihrerseits wiederum aus anderen zwei Teilen entstanden sein konnten. Wenn auch viele Willkürlichkeiten der Theorie zuliebe mit in den Kauf genommen werden mußten, in systematischer Hinsicht leistete sie der nächsten Zeit treffliche Dienste.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der Elektrochemie waren in nicht geringem Maße abhängig von der Entwicklung der rein physikalischen Seite der Elektrizitätslehre. Bevor nicht die Apparate und Anordnungen zur Messung von Stromstärke, Spannung und Widerstand dem Chemiker an die Hand gegeben wurden und diese Begriffe selbst definiert waren, war die elektrochemische Forschung in enge Grenzen gebannt. Einen großen Fortschritt bedeuteten daher die Arbeiten von O h m und insbesondere das

---

[1]) Daß auch diese zwei negativen Stoffe aufeinander reagieren können, erklärt B e r z e l i u s damit, daß der Schwefel neben seiner überwiegenden negativen Ladung eine verhältnismäßig große positive besitzt, die ziemlich viel von der negativen des Sauerstoffes zu neutralisieren vermag.

von ihm 1825 aufgestellte Ohmsche Gesetz, dessen Inhalt wir bereits kennengelernt haben, und um dessen Anerkennung er harte Kämpfe zu bestehen hatte. Erst die Aufstellung dieses Gesetzes ermöglichte die späteren Forschungen auf dem Gebiete des Widerstandes von Lösungen bzw. des reziproken Wertes: der Leitfähigkeit von Lösungen, welche Forschungen wichtige Aufschlüsse über die Konstitution der Lösungen geben sollten. Zu bemerken ist übrigens, daß neben dem Ohmschen Widerstand kurze Zeit darauf Fechner noch einen weiteren Widerstandsbegriff einführte, den des Übergangswiderstandes, der an den Übergangsstellen von Leitern erster und zweiter Klasse vorhanden sein sollte. Dieser Übergangswiderstand hat noch wiederholt eine Rolle gespielt; er ist aber jetzt aufgegeben. Er kann vorgetäuscht werden entweder durch Bildung eines schlechtleitenden Überzuges bzw. einer Gasschicht an den Übergangsstellen oder durch Änderung der an diesen Stellen vorhandenen Spannung infolge Auftretens von Zersetzungsprodukten oder Konzentrationsänderungen des Elektrolyten bei Stromdurchgang. Letztere mit dem Namen der Polarisation bezeichnete Erscheinung war schon von Ritter beobachtet und ist seither eingehend studiert worden. Wir kommen in einem besonderen Kapitel später darauf zurück.

Einen weiteren wichtigen Fortschritt auf dem Gebiete quantitativer Beziehungen verdanken wir Michael Faraday. Nachdem er sich davon überzeugt hatte, daß es nur eine Art positiver und negativer Elektrizität gäbe, die, ganz unabhängig davon, ob sie z. B. ihren Ursprung der Reibung oder der Voltaschen Säule verdankt, stets die gleichen Wirkungen auszuüben imstande ist, suchte er nach einer Beziehung zwischen der durch einen Stromkreis gegangenen Elektrizitätsmenge und der durch sie veranlaßten chemischen und magnetischen Wirkung. Es ergab sich, daß die drei Größen einander proportional waren.

Ein zweites Gesetz fand er, indem er die durch gleiche Elektrizitätsmengen zersetzten Stoffmengen miteinander verglich. Es geschieht dies am einfachsten dadurch, daß man die zu untersuchenden Elektrolyte in einem und demselben Stromkreis hintereinander schaltet. Das Ergebnis ist, daß, unabhängig von der Konzentration der Lösungen, ihrer Temperatur, der Größe der Elektroden und von sonstigen Umständen, die gleichzeitig an den Elektroden ausgeschiedenen Stoffmengen zueinander im Verhältnis ihrer chemischen Äquivalentgewichte stehen. Schalten wir etwa bei Anwendung von Platinpolen eine Säurelösung,

eine Quecksilberoxydul- und eine Quecksilberoxydsalzlösung in denselben Stromkreis und messen die ausgeschiedenen Wasserstoff- und Quecksilbermengen, so finden wir, daß auf 1 *g* Wasserstoff in der ersten Lösung 200 *g* Quecksilber in der zweiten und 100 *g* Quecksilber in der dritten Lösung kommen; die ausgeschiedenen Quecksilbermengen verhalten sich wie 2 : 1, entsprechend der verschiedenen Wertigkeit. Diese Tatsache ist auch für die Technik wichtig. Aus einer Lösung von Kupferchlorid z. B. erhält man mit derselben Strommenge nur halb so viel Kupfer als aus einer Lösung von Kupferchlorür (in Chlornatriumlösung). Wenn nicht andere Umstände hinderlich sind, wird man zur elektrolytischen Kupfergewinnung letztere Lösung der ersteren vorziehen. Aus gemischter Lösung kann unter Umständen eine Kupfermenge erhalten werden, die einer zwischen 1 und 2 gelegenen Wertigkeit entspricht, worauf später näher eingegangen werden wird.

Das Faradaysche Gesetz hat sich in der Folge, sowohl was Proportionalität zwischen hindurchgegangener Elektrizitätsmenge und zersetzter Stoffmenge als auch was die chemische Äquivalenz der ausgeschiedenen Stoffmengen untereinander anbelangt, als weitgehend gültig erwiesen; wenigstens konnten mit den gewöhnlichen analytischen Methoden bei Lösungen in beliebigen Lösungsmitteln oder bei Schmelzen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken bisher keine Abweichungen konstatiert werden. Sie werden aber natürlich sofort eintreten, wenn Elektronenleitfähigkeit neben der der Ionen vorhanden ist, und man kann nun umgekehrt das Faradaysche Gesetz als Kriterium benutzen, ob die eine oder andere Art bzw. beide Arten von Leitung vorliegen.

Im Lichte der Elektronentheorie erscheint das Faradaysche Gesetz ohne weiteres verständlich. Bei der Wechselwirkung der einzelnen Atome oder Atomgruppen aufeinander findet Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen statt, und die Anzahl der aufgenommenen bzw. abgegebenen Elektronen bestimmt die Valenz der in Reaktion getretenen Atome. An jedem Grammäquivalent einwertiger negativer Ionen z. B. sitzt die gleiche Anzahl überschüssiger Elektronen $= 0{,}61 \cdot 10^{24}$, und zu ihrer Überführung in neutrale Atome muß die dieser Elektronenzahl entsprechende Elektrizitätsmenge durch jeden Querschnitt des Stromkreises gehen; es sind dies 96 500 Coulomb, welche Zahl demnach die elektrochemische Einheit der Elektrizitätsmenge darstellt; wir wollen sie fortan mit *F* bezeichnen. So werden von einer Silbernitratlösung 169,92 *g* Silbernitrat bei Durchtritt der Elektrizitätsmenge *F* zerlegt. Die ausgeschiedene Silbermenge beträgt 107,88 *g*.

Durch einen Strom von 1 Ampere, der 1 Coulomb in der Sekunde durch jeden Querschnitt treibt, werden in dieser Zeiteinheit $\frac{107{,}88}{96\,500} = 0{,}0011180$ *g* Silber ausgeschieden, aus einer Kupfersulfatlösung $\frac{31{,}79}{96\,500} = 0{,}0003294$ *g* Kupfer. Wir sehen hieraus, daß sich mit geringen Massen große Elektrizitätsmengen bewegen, und es ist interessant, daran zu erinnern, daß mit derselben Elektrizitätsmenge von 100 Coulomb, die nur 0,112 *g* Silber oder wenig mehr als 1 *mg* Wasserstoff ausscheidet, die Erdkugel bis zu einer Spannung von über 100 000 Volt geladen werden könnte.

Die Anordnungen zur Messung von Elektrizitätsmengen durch entsprechenden chemischen Umsatz nennt man Voltameter, welcher Ausdruck neuerdings passender durch Coulometer ersetzt wird. Man unterscheidet je nach den benutzten Salzlösungen Silber-, Kupfer-, Quecksilber- usw. Coulometer. Um richtige Resultate zu erhalten, müssen bestimmte Vorschriften innegehalten und Nebenreaktionen vermieden werden[1]).

Als Faraday sein Gesetz veröffentlichte, erfuhr er bald starken Widerspruch. Die damaligen Anschauungen über die elektrischen Grundbegriffe waren noch wenig geklärt, auch Faraday selbst war nicht zu völliger Klarheit durchgedrungen, und man verwechselte Elektrizitätsmenge mit elektrischer Energie. Das Faradaysche Gesetz sagt in der Tat nur etwas über die Elektrizitätsmenge aus. Es sagt aus, daß, wenn gleiche Elektrizitätsmengen durch den Stromkreis gegangen sind, chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Stoffe ausgeschieden sind, es sagt aber nichts über die zur Ausscheidung notwendige elektrische Energie aus. Man faßte damals, und speziell Berzelius gab seiner Meinung dahin Ausdruck, das Gesetz so auf, als ob nach ihm zur Zersetzung chemisch äquivalenter Mengen der verschiedensten Stoffe der gleiche Energieaufwand erforderlich wäre. Diese Auffassung ließ anfangs das Gesetz als etwas Unmögliches erscheinen, da der Zusammenhalt der durch den elektrischen Strom getrennten Teilchen in den verschiedensten Verbindungen nicht gleich fest sein konnte.

Faraday haben wir auch die elektrochemische Nomenklatur zu verdanken. Nach den theoretischen Anschauungen, die man sich auf Grund der gemachten Beobachtungen gebildet hatte und die wir bald besprechen wollen, nahm man beim Durchgang des elektrischen Stromes durch eine leitende Flüssig-

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, III. Aufl., S. 496.

keit eine Bewegung der ponderablen Materie an. Diese sich bewegenden ponderablen Teilchen nannte Faraday Ionen, die in der Richtung der positiven Elektrizität wandernden die Kationen, die anderen die Anionen. Die Stoffe, welche den Strom in dieser Weise leiten, also die Leiter zweiter Art, nannte er Elektrolyte, den Vorgang selbst Elektrolyse. Die Berührungsstellen zwischen den Leitern erster und zweiter Klasse, an denen der Strom aus- und eintrat, hieß er die Elektroden; der Ort, zu dem die Kationen wandern, bekam den Namen Kathode, der, zu dem die Anionen gehen, den Namen Anode. Wir werden uns dieser Bezeichnungsweise in Zukunft bedienen.

Ansichten über den Vorgang bei der Elektrolyse. Schon die ersten Männer, die eine Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom wahrnahmen, suchten, wie angedeutet, nach einer Erklärung für das gleichzeitige Erscheinen des Wasserstoffes und Sauerstoffes an den beiden Elektroden. Die erste zusammen-

Fig. 11.

fassende Theorie wurde von Grotthuss gegeben (1805). Nach ihr wird bei Anlegung einer elektrischen Spannung die eine Elektrode negativ, die andere positiv geladen, und die Wassermolekel (nach der alten Formel OH) wird „polar", d. h. das Wasserstoffatom wird positiv, das Sauerstoffatom negativ elektrisch. Die Elektroden üben nun auf die Wasserstoff- und Sauerstoffteilchen eine Anziehung bzw. Abstoßung aus, und die zwischen ihnen befindlichen Wassermolekeln ordnen sich alle in der Weise an, daß die Wasserstoffseite der negativen, die Sauerstoffseite der positiven Elektrode zugekehrt wird (Fig. 11). Ist die elektromotorische Kraft und damit die Ladung der beiden Elektroden stark genug, so werden aus den beiden äußersten Wassermolekeln das Sauerstoff- bzw. Wasserstoffatom gleichzeitig in Freiheit gesetzt, sie gleichen ihre elektrische Ladung mit der entgegengesetzten der Elektrode aus und gehen als elektrisch neutrales Sauerstoff- bzw. Wasserstoffgas fort. Das zurückbleibende Wasserstoff- bzw. Sauerstoffteilchen der beiden äußersten Molekeln verbindet sich sofort mit dem Sauerstoff- bzw. Wasserstoffteilchen der nächstliegenden Wassermolekel, die zersetzt wird, und solche abwechselnde Verbindung und Zersetzung

pflanzt sich durch die ganze Reihe der Wassermolekeln fort. Die neu gebildeten Molekeln erfahren alle eine Drehung, so daß wiederum entgegengesetzt geladene Elektrode und Teilchen einander gegenüberstehen, und nun geht der Vorgang in der geschilderten Weise weiter.

Die Einführung der Polarität und der abwechselnden Bildung und Zersetzung der Wassermolekeln war, wie man sieht, ein glücklicher Gedanke, der die begrifflichen Schwierigkeiten, welche dem getrennten Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff anhafteten, mit einem Schlage beseitigte. Die Anschauungsweise fand auch alsbald Anklang und genügte lange Zeit.

Eine andere Frage, mit der man sich bald eingehend beschäftigte, war: Was bewirkt in einer Lösung die Leitung, das Wasser oder der zugesetzte Stoff? Die Meinungen waren geteilt; gewöhnlich sprach man von „Wasser, das durch Zusatz z. B. von Schwefelsäure besser leitend gemacht worden sei", ohne jedoch hiermit eine besondere Vorstellung zu verbinden; es war dies nur der Ausdruck der experimentellen Beobachtung. Auch über die Frage, welche Bestandteile des gelösten Stoffes als positive oder negative Ionen zu bezeichnen seien, entspann sich ein Streit. Berzelius hatte die zuerst nicht bezweifelte Ansicht aufgestellt, daß z. B. im schwefelsauren Natrium, $NaO \cdot SO_3$, NaO das positive und SO_3 das negative Ion wären, die zu den Elektroden geführt würden und dort unter Hinzunahme von Wasser Alkali und Säure bildeten. Später wurden Stimmen laut, die Na als positives und SO_4 als negatives Ion bezeichneten.

Beide Fragen wurden durch einen Versuch Daniells erledigt, der in bezug auf die Beteiligung des Wassers an der Leitung allerdings nur im Sinne der damaligen Anschauungen als entscheidend bezeichnet werden muß. Er elektrolysierte wässerige Lösungen von schwefelsaurem Natrium und von Schwefelsäure in dem gleichen Stromkreis und fand, daß die aus beiden Elektrolyten ausgeschiedenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff untereinander und daß ferner die an den Elektroden des ersten Elektrolyten entstandenen Mengen Basis und Säure obigen Gasmengen äquivalent waren. Dadurch war die Auffassung von Berzelius als unrichtig dargetan. Nach ihr wären, gemäß dem obigen Befunde, bei der Elektrolyse das Salz in Basis und Säure und gleichzeitig eine äquivalente Menge Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt worden, es hätte also eine doppelte elektrolytische Aktion stattgefunden, was dem Faradayschen Gesetz widersprach. Im Einklang mit dem Gesetz gab Daniell die Erklärung, daß Na als positives Ion, SO_4 als negatives Ion anzunehmen wäre; sie verlören, an den Elek-

troden angelangt, die Elektrizität und wirkten nun unter Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung auf das Wasser ein und bildeten Alkali bzw. Säure. Die gebildeten Mengen Alkali und Säure müßten dann den Gasmengen äquivalent und letztere gleich den aus der verdünnten Schwefelsäure ausgeschiedenen sein. Nur das Salz könnte die Leitung vermittelt haben, der ausgeschiedene Wasserstoff und Sauerstoff müßte sekundär sein; denn hätte sich auch das Wasser bis zu einem gewissen Grade an der Leitung beteiligt, so könnten die ausgeschiedenen Gasmengen den entstandenen Basis- und Säuremengen nicht äquivalent sein; letztere hätten kleiner sein müssen[1]).

Spätere Untersuchungen von Hittorf und Kohlrausch bestätigten die Auffassung Daniells. Danach werden als positive Ionen die Metalle und die ihnen ähnlichen Radikale: H^+, Na^+, K^+, Ag^+, Hg^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, NH_4^+, $NH_3(CH_3)^+$ usw., als negative die übrig bleibenden Reste der leitenden Verbindungen bezeichnet: OH^-, NO_3^-, Cl^-, Br^-, J^-, $Fe(CN)_6^{---}$, $Fe(CN)_6^{----}$ usw. Wie wir sehen, stellen sich den verschiedenwertigen Ionen eines und desselben Metalles auch isomere verschiedenwertige negative Ionen zur Seite; das dreiwertige Ion $Fe(CN)_6^{---}$ gehört dem Ferricyankalium, das vierwertige $Fe(CN)_6^{----}$ dem Ferrocyankalium an. Die Leitung geschieht fast ausschließlich durch die gelösten Stoffe und nur in geringem Maße durch das Wasser.

Allmählich fing man infolge der weiteren Fortschritte die Mangelhaftigkeit der Grotthusschen Theorie zu erkennen an. Nach ihr durfte eine Zersetzung der Molekeln und damit eine Leitung erst von einer bestimmten elektromotorischen Kraft der wirksamen Elektrizitätsquelle an eintreten; statt dessen fand man aber, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen, nämlich bei Vermeidung der Polarisation, wie sie z. B. bei der Anordnung Silber—Silbernitratlösung—Silber vorliegt, bereits bei Strömen mit minimaler elektromotorischer Kraft Leitung vorhanden, mit anderen Worten, daß das Ohmsche Gesetz für das reine Phänomen der elektrolytischen Leitung schon von der geringsten Potentialdifferenz an gültig war.

Clausius war der erste, der auf diesen Widerspruch mit der Erfahrung hinwies. Er erklärte (auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials): „Jede Annahme, welche darauf hinauskommt, daß der natürliche Zustand einer elektrolytischen Flüssigkeit ein Gleichgewichtszustand ist, in welchem jedes

[1]) Dieser Schluß war, wie schon angedeutet, ein Fehlschluß, da die entstandenen Alkali- und Säuremengen davon unabhängig sind, ob Wasserstoff und Sauerstoff primär oder sekundär ausgeschieden werden.

positive Teilmolekül mit einem negativen fest verbunden ist, und daß ferner, um die Flüssigkeit aus diesem Gleichgewichtszustande in einen anderen überzuführen, welcher dem vorigen im wesentlichen gleicht und sich nur dadurch von ihm unterscheidet, daß eine Anzahl positiver Teilmoleküle mit anderen negativen als vorher verbunden ist, auf diejenigen Moleküle, welche diese Veränderungen erleiden sollen, eine Kraft von bestimmter Stärke wirken muß, jede solche Annahme steht im Widerspruche mit dem Ohmschen Gesetze."

Die strenge Konsequenz aus dem eben angeführten wäre die Annahme gewesen, daß die einzelnen Ionen frei beweglich und unverbunden nebeneinander in der Flüssigkeit vorhanden seien. Die damaligen chemischen Anschauungen hinderten Clausius, diese Annahme zu machen, und er wählte einen Mittelweg. Er stellte sich vor, daß positive und negative Teilchen in einer Molekel nicht fest miteinander verbunden wären, sondern sich beide im Schwingungszustande befänden. Es käme nun häufig vor, daß die Schwingungen so lebhaft würden, daß etwa das positive Teilchen zu dem negativen der Nachbarmolekel in eine begünstigtere Lage käme, es würden dann diese beiden zusammen weiterschwingen, und die nun freigewordenen Teilchen würden wieder bald zu anderen entgegengesetzt geladenen Teilchen in eine begünstigte Lage kommen usw., so daß auf diese Weise dauernd ein Austausch zwischen den positiven und negativen Teilchen der verschiedenen Molekeln stattfände. Wenn nun in einer Flüssigkeit eine elektrische Kraft wirkte, so würde das Hin- und Herschwingen der einzelnen geladenen Teilchen nicht mehr regellos wie bisher vor sich gehen, sondern die gerade freien positiven Teilchen würden vorzugsweise nach einer bestimmten Richtung, die negativen nach der entgegengesetzten sich bewegen. Außerdem würden solche Zerlegungen, bei denen die Teilmolekeln in ihren Bewegungen zugleich der Richtung der elektrischen Kraft folgen könnten, erleichtert werden und daher häufiger stattfinden. Betrachtete man einen Querschnitt senkrecht zur Wirkung der Kraft, so würden nun offenbar mehr positive Teilmolekeln in positiver als in negativer und mehr negative in negativer als in positiver Richtung hindurchgehen. Da für jede Art von Teilmolekeln zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge einander aufheben, so könnte man sagen, es bewegte sich eine gewisse Anzahl positiver Teilchen in der positiven und eine gewisse Anzahl negativer Teilchen in der negativen Richtung, und diese entgegengesetzte Bewegung der beiden elektrisch geladenen Teilchen bildete den galvanischen Strom in der Flüssigkeit.

Wie wir sehen, bewirkt also nach der Anschauung von Clausius im Gegensatz zu der von Grotthuss die angelegte Spannung keine Zersetzung der Molekeln, sondern nur eine Regelung und Beschleunigung der Bewegung der geladenen Teilchen nach den entgegengesetzt geladenen Elektroden hin.

Die Theorie wurde allgemein angenommen und lange beibehalten. Etwa zur gleichen Zeit begannen die Arbeiten Hittorfs über die Wanderung der Ionen und etwas später die von Kohlrausch über die Leitfähigkeit. Hierdurch wurden unsere Kenntnisse über die elektrolytischen Vorgänge sehr bereichert, und auf den neuen Errungenschaften fußend, ersetzte dann 1887 Arrhenius die Clausiussche Theorie durch die Theorie der freien Ionen.

Zusammenhang zwischen chemischer und elektrischer Energie. Damals, als Volta die Berührungsstelle der Metalle als Ort für die Entstehung der elektrischen Energie bezeichnete (siehe S. 35), war das Gesetz von der Erhaltung der Energie noch nicht aufgestellt, und er war sich dessen nicht bewußt, daß die Energie des elektrischen Stromes nur auf Kosten einer anderen Art Energie entstehen kann. Er hielt ein Perpetuum mobile für möglich und meinte, daß es vielleicht gelingen könnte, eine Anordnung herzustellen, die es ermöglichte, ohne Abnutzung und Bedienung unendliche Mengen elektrischer Energie zu liefern. Nachdem aber in der Mitte des vorigen Jahrhunderts die Auffindung des Gesetzes geglückt war, mußte die Anschauungsweise Voltas eine Änderung erfahren. Die chemischen Reaktionen, die sich zwischen Metall und Flüssigkeit abspielen und die früher als nebensächliche Erscheinung des elektrischen Stromes aufgefaßt worden waren, wurden nun als die Ursache für die Erzeugung des Stromes hingestellt; sie liefern die nötige Energie. Merkwürdig war es, daß man den Sitz der elektromotorischen Kraft an der Berührungsstelle der beiden Metalle ließ. Es ist doch offenbar nicht angemessen, ohne zwingenden Grund die Ursache für die Entstehung des elektrischen Stromes in den an den Elektroden sich abspielenden Vorgängen zu sehen, den Sitz der elektromotorischen Kraft jedoch an eine andere Stelle zu legen; ebenso gut könnten wir annehmen, daß, wenn an einer Stelle eines Kreises Wärme entwickelt wird, die dieser Wärmeentwicklung entsprechende Temperatursteigerung an einer anderen Stelle eintritt.

Die Annahme, daß der Ort, an dem die elektrische Energie erzeugt wird, auch den Sitz für den Potentialsprung bildet, ist die einfachste und demnach, solange sie sich nicht als unhaltbar erwiesen hat, allein berechtigt. Tatsächlich können wir mit ihr die Verhältnisse einwurfsfrei darstellen, und wir lassen heutzutage

die elektromotorische Kraft von Elementen sich in der Hauptsache aus den beiden Potentialsprüngen zusammensetzen, die an der Berührungsstelle der beiden Elektroden mit der Flüssigkeit stattfinden.

Die Ursache für die Entstehung der elektrischen Energie hatte man, wie gesagt, in den im Element sich abspielenden Vorgängen erkannt; es blieb aber nach Aufstellung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie die Frage zu lösen: Geht die chemische Energie dieser Vorgänge, gemessen durch die Wärmetönung, vollkommen in elektrische über? Das Daniell-Element besteht aus Zink-Zinksulfat-Kupfersulfat-Kupfer; bei seiner Betätigung geht Zink in Lösung, und Kupfer wird ausgeschieden. Die diesem Vorgang entsprechende Wärmetönung ist aus thermochemischen Messungen bekannt; sie beträgt für ein Grammäquivalent der beiden Stoffe 25 050 cal:

$$Cu\,SO_4\,aq + Zn = Zn\,SO_4\,aq + Cu + 2 \cdot 25\,050\ cal.$$

Liefert derselbe Vorgang nur elektrische Energie, so muß eine den 25050 cal entsprechende Menge entstehen. Wir können die vom Element tatsächlich entwickelte Energie leicht berechnen. Während ein Grammäquivalent Kupfer ausgeschieden wird, fließt die Elektrizitätsmenge F durch den Stromkreis. Diese Elektrizitätsmenge gerät ja stets in Bewegung, wenn ein Grammäquivalent irgendeines Stoffes anodisch aufgelöst oder kathodisch ausgeschieden wird. Die elektromotorische Kraft E des Elements in Volt können wir messen. Es ist nun 1 Volt mal Coulomb = 0,2390 cal. Wir haben also, um die mit Hilfe der elektrischen Einheit Volt mal Coulomb gemessene Energiemenge in Kalorien auszudrücken, die erhaltene Maßzahl mit 0,2390 zu multiplizieren. Für unser Element ist demnach die gelieferte elektrische Energie:

$$0{,}2390 \cdot F \cdot E\ \text{cal};$$

die chemische Energie, ausgedrückt durch die Wärmetönung, war 25050 cal. Für den Fall der Gleichheit beider würde folgen:

$$0{,}2390 \cdot F \cdot E = 25\,050$$

und:

$$E = \frac{25\,050}{23\,063} = 1{,}086\ \text{Volt}.$$

Experimentell war nahezu derselbe Wert gefunden worden, und so wurde geschlossen, daß die chemische Energie sich ganz in elektrische umsetzte. Spätere Untersuchungen an anderen Elementen gaben jedoch weniger befriedigende Resultate. Gelöst

wurde die Frage erst vor etwa 40 Jahren durch die theoretischen und experimentellen Untersuchungen von W. Gibbs, F. Braun, H. v. Helmholtz; sie zeigten, daß im allgemeinen Verschiedenheit zwischen chemischer und elektrischer Energie vorhanden ist, d. h. gleichzeitig Wärme entsteht oder verbraucht wird.

III.

Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius.

Einen ungeahnten Aufschwung nahm die elektrochemische Forschung durch die im Jahre 1887 von Arrhenius aufgestellte Theorie [1]). Bekannte Tatsachen, die bisher scheinbar nichts miteinander zu tun hatten, wurden durch sie verknüpft: für neue Entdeckungen erwies sie sich als ein unschätzbares Hilfsmittel. Der heutigen wissenschaftlichen Elektrochemie liegt diese Theorie zugrunde. Wir wollen nun die Geschichte ihrer Entstehung durchgehen und dann den jetzigen Stand der Elektrochemie, wie er im Lichte der neuen Anschauungen erscheint, kennen lernen.

Im Jahre 1887 veröffentlichte J. H. van't Hoff im ersten Bande der neugegründeten Zeitschrift für physikalische Chemie eine Abhandlung, betitelt: „Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen", worin sowohl theoretisch wie experimentell bewiesen wurde, daß die Gasgesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac, auf verdünnte Lösungen angewandt, ihre Gültigkeit behalten. Ferner wurde folgende außerordentlich bedeutungsvolle Verallgemeinerung des Avogadroschen Satzes ausgesprochen: „Bei gleichem osmotischen Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumen der verschiedensten Lösungen gleiche Molekülzahl, und zwar diejenige, welche bei derselben Spannkraft und Temperatur im selben Volum eines Gases enthalten ist."

Über das, was wir unter osmotischen Druck zu verstehen haben, können wir uns durch folgenden Versuch Klarheit verschaffen. Wir stellen in ein mit Wasser gefülltes Gefäß ein oben offenes, unten mit einer sogenannten halbdurchlässigen Membran verschlossenes Rohr hinein, in das wir ein bestimmtes Volum, etwa einer Zuckerlösung, derart gebracht haben, daß das Niveau in beiden Gefäßen gleich ist. Die halbdurchlässige Membran erhält

[1]) Z. f. physik. Chem. **1**, 631. 1887.

man z. B., indem man in das mit Pergamentpapier oder einem Tonplättchen unten geschlossene Glasrohr etwas Kupfersulfatlösung gibt und es in eine Ferrocyankaliumlösung taucht; die beiden Flüssigkeiten füllen dann mit dem bei ihrer Berührung entstehenden Niederschlag von Ferrocyankupfer die Poren des Zwischenkörpers aus und erzeugen auf diese Weise die gewünschte Membran, die nach Abspülen und Auswaschen zu beliebiger Verwendung bereit ist.

Eine solche halbdurchlässige Membran gewährt, wie schon das Beiwort andeutet, dem Lösungsmittel, also hier dem Wasser, freien Durchtritt, nicht aber dem gelösten Stoff, dem Zucker. Wir beobachten nun, daß die Flüssigkeitssäule im Rohr zu steigen beginnt, indem Wasser aus dem Gefäß durch die Membran hereintritt. Wollen wir dieses Steigen verhindern, so müssen wir auf die Oberfläche der Säule einen Druck ausüben. Dieser Druck, der die Säule in ihrer ursprünglichen Lage hält, zeigt uns den osmotischen Druck[1]) an, und er spielt für die gelösten Stoffe die gleiche Rolle wie der Gasdruck für die Gase.

Das Verhalten der Gase wird durch die Zustandsgleichung $pv = RT$ geregelt, die den Gesamtausdruck für den Avogadroschen Satz, das Boyle-Mariottesche und Gay-Lussacsche Gesetz darstellt. v bezeichnet das Volum in *ccm*, das ein Grammol des Gases unter dem Druck p in g (pro Quadratzentimeter der Oberfläche) einnimmt, T die absolute Temperatur und R eine Konstante. Der Ausdruck $\frac{pv}{T}$ hat für alle (idealen) Gase, unabhängig von ihrer Verdünnung und ihrer Natur, denselben konstanten Wert, den man mit R bezeichnet; es ist dieser Ausdruck ein rein experimentelles Ergebnis, zu dem man allerdings auf Umwegen gelangt ist. Stets, wenn man das Molekularvolum eines beliebigen Gases mit dem zugehörigen Druck multipliziert und durch die jeweilige absolute Temperatur dividiert, erhält man R; R hat in den obengenannten Einheiten den Wert $84\,800 = 8{,}316 \cdot 10^7$ Erg $= 0{,}0821$ Lit-Atm $= 1{,}987$ g-cal.

Diese Zustandsgleichung gilt auch für die gelösten Stoffe. Für eine 1%ige Zuckerlösung fand Pfeffer bei 6,8° den osmotischen Druck von 50,5 *cm* Quecksilber: $P = 50{,}5 \cdot 13{,}59$ g. Auf 100 *ccm* der Lösung kam (sehr nahe) 1 g Zucker, folglich waren 342 (= Mol.-Gew. des Zuckers) g in 34 200 *ccm* enthalten,

---

[1]) Betreffs genauer Definition des osmotischen Druckes: Planck, Z. f. physik. Chem. **42**, 584. 1903.

und 34 200 stellt demnach V, das Molekularvolum, vor. T war gleich 279,8. Somit ist für die Zuckerlösung:

$$\frac{PV}{T} = \frac{50{,}5 \cdot 13{,}59 \cdot 34\,200}{279{,}8} = 83\,900 \text{ (rund)},$$

also innerhalb der Versuchsfehler gleich der für die Gase gültigen Konstanten R. Es beweist dies, daß der osmotische Druck der Zuckerlösung den gleichen Wert hat wie der Druck, den der Zucker ausüben würde, wenn er in demselben Volum und in dem gleichen Molekularzustande unter sonst gleichen Bedingungen als Gas vorhanden wäre. Wir können demnach den gelösten Zuckermolekeln das gleiche Ausdehnungsbestreben zuschreiben wie den Molekeln eines Gases in einem abgeschlossenen Raume. Für gewöhnlich allerdings kommt dieses Ausdehnungsbestreben der Molekeln eines gelösten Stoffes infolge des an der Oberfläche der Lösungen herrschenden und jenem entgegenwirkenden riesigen Binnendruckes[1]) nicht zur Geltung. Wir können es jedoch sofort zur Erscheinung bringen, sobald wir uns einer halbdurchlässigen Membran bedienen; dann kann durch diese, ungestört vom Binnendruck, weil an ihr keine Flüssigkeitsoberfläche vorhanden ist, neues Lösungsmittel eintreten und so das Ausdehnungsbestreben sich äußern.

Auf diese weitgehende Analogie zwischen verdünnten Lösungen und Gasen hatte van't Hoff damals hingewiesen. Er konnte ferner aus den Gesetzen für den osmotischen Druck analoge Gesetze für scheinbar hiermit nicht zusammenhängende Tatsachen herleiten, nämlich für den Einfluß gelöster Stoffe auf den Dampfdruck und den Gefrierpunkt des Lösungsmittels. Diese Gesetze waren bereits empirisch hauptsächlich von Raoult gefunden und dahin ausgesprochen worden, daß die Dampfdrucks- und Gefrierpunktserniedrigung eines Lösungsmittels durch einen gelösten Körper proportional der Konzentration und bei äquimolekularen Lösungen, d. h. solchen, die auf gleiche Mengen des Lösungsmittels von den verschiedenen Stoffen Mengen enthalten, welche im Verhältnis der Molekulargewichte stehen, gleich sind. Hiermit war die Gelegenheit geboten, einen wesentlichen Fortschritt in der Erkenntnis der Beschaffenheit der Materie zu machen und namentlich auch die Frage nach der Molekulargröße, die bisher nur an flüchtigen Verbindungen gelöst werden konnte, in bequemer Weise für alle löslichen Verbindungen zu beantworten.

---

[1]) Experimentelle Tatsachen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, führen zur Annahme dieses Druckes, der 1000 und mehr Atm. erreicht. Ostwald, Allgem. Chem., II. Aufl., Band I, 538.

Da die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac nur Grenzgesetze und demgemäß in aller Strenge nur bei äußerster Verdünnung gültig sind, so muß man bei der Analogie zwischen osmotischem und Gasdruck erwarten, daß bei konzentrierten Lösungen Abweichungen von den Gesetzen eintreten, vielleicht aber die erweiterte van der Waalsche Zustandsgleichung Gültigkeit hat. In der Tat konnte Sackur [1]) zeigen, daß die von Morse, Frazer und ihren Mitarbeitern in den letzten Jahren mit konzentrierten Rohrzuckerlösungen vorgenommenen osmotischen Messungen der Gleichung $p\ (v—b) = R\,T$ gehorchen. Hier bdedeutet v, wie sonst, das Volum der Lösung, in dem ein Grammol des gelösten Stoffes enthalten ist, b ein Maß für das Molekularvolum des gelösten Stoffes, das nicht mehr vernachlässigt werden darf. b ist abhängig von der Temperatur.

Eine große Schwierigkeit machte sich in der ersten Zeit geltend und ließ auf die sonst so lichtvolle Theorie der Lösungen einen störenden Schatten fallen. Viele in Wasser gelöste Säuren, Basen und Salze zeigten übereinstimmend nach den osmotischen Druck-, sowie nach den Dampfdruck- und Gefrierpunktsbestimmungen Molekulargewichte, die bedeutend kleiner waren, als sich nach den Dampfdichtebestimmungen und dem chemischen Verhalten der Körper erwarten ließ, oder mit anderen Worten, ergaben bei Annahme der „normalen“ Molekulargewichte zu hohe osmotische Drucke und Gefrierpunktserniedrigungen.

In einer ähnlichen Lage hatte sich vor nicht allzu langer Zeit die Molekulartheorie gegenüber den anomalen Dampfdichten befunden. Nur zögernd hatte man sich damals zur Annahme einer Dissoziation entschlossen, einer Anschauungsweise, die heutzutage niemandem mehr unberechtigt dünkt. Gewiß lag nun der Schluß nahe, eine solche Dissoziation auch in Lösungen anzunehmen, und der Physiker Planck [2]) zog auch frischweg, durch thermodynamische Erwägungen geleitet, diese Folgerung; aber Zustimmung von seiten der Chemiker fand er nicht. In der Tat, der Gedanke schien absurd, daß Stoffe wie Chlorkalium, die man durch die kräftigsten Verwandtschaften im Molekelverbande zusammengehalten glaubte, durch „physikalische“ Vorgänge, wie die Auflösung, in Chlor und metallisches Kalium gespalten würden, in metallisches Kalium, das sonst unter Feuererscheinung auf das Wasser einwirkt. Auch mit dem Prinzip von der Erhaltung der Energie schien die Annahme

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **70,** 477. 1019; Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik. Verlag von Julius Springer, Berlin 1912; siehe auch Z. f. Elektroch. **18,** 641. 1912.

[2]) Z. f. physik. Chem. **1,** 577. 1887.

einer Dissoziation in Widerspruch: Elemente, die unter bedeutender Wärmeentwicklung zusammengetreten waren, trennten sich nun sozusagen von selbst wieder.

Ehe man sich zu einer so weitgehenden Umgestaltung der Ansichten über die Konstitution dieser wichtigen Körperklassen entschloß, mußten diese Widersprüche gehoben und ein reichhaltiges beweiskräftiges Material zusammengetragen werden. Dies verdanken wir Arrhenius.

Schon in einer älteren Arbeit über die Leitfähigkeit der Elektrolyte hatte Arrhenius zwei Arten von Molekeln unterschieden und angenommen, daß nur die eine Art, die aktiven Molekeln, sich an der Leitung beteiligte, die andere „inaktiv" wäre. Er hob hervor, daß wahrscheinlich in äußerster Verdünnung alle inaktiven Molekeln eines Körpers in aktive verwandelt würden. Unter Aktivitätskoeffizient verstand er das Verhältnis zwischen der Anzahl der aktiven und der Summe der aktiven und inaktiven Molekeln; bei unendlicher Verdünnung sollte also der Aktivitätskoeffizient gleich eins werden. Für geringere Verdünnung war er geringer und wurde dem Verhältnis zwischen der jeweiligen „äquivalenten" Leitfähigkeit — wir werden bald sehen, was darunter zu verstehen ist — und dem oberen Grenzwert, d. h. dem äquivalenten Leitungsvermögen bei unendlicher Verdünnung, gleichgesetzt. Aber es blieb unentschieden, wie sich die aktiven von den inaktiven Molekeln unterscheiden sollten. Erst nach Erscheinen der oben erwähnten Arbeit van't Hoffs konnte Arrhenius hierfür in der Abhandlung „Über die Dissoziation der im Wasser gelösten Stoffe" (l. c.) durch Vergleich des Verhaltens der Elektrolyte in bezug auf ihre Gefrierpunktserniedrigung und ihr Leitvermögen für den galvanischen Strom eine überraschende und überzeugende Auskunft in der Hypothese der elektrischen Dissoziation geben.

Wie schon bemerkt, ergab eine Reihe von Körpern, z. B. NaCl, zu hohe Gefrierpunktserniedrigungen. Während ein Grammol Zucker in 10 *l* Wasser gelöst die Gefrierpunktserniedrigung ca. 0,185° zeigte, kam einem Grammol Chlornatrium nahezu der doppelte Wert zu. Man kann nun offenbar unter der Annahme, daß der van't Hoffsche Satz auch in diesem Falle gültig bleibt, und daß das Chlornatrium eine Spaltung in ein Natrium- und ein Chlorteilchen erleidet, von der die zu hohen Werte herrühren, leicht berechnen, welcher Bruchteil des Grammmols in die beiden Teilchen dissoziiert ist. Bezeichnet man mit *i* das Verhältnis zwischen der tatsächlichen Gefrierpunktserniedrigung und dem Wert, den man erhalten müßte, wenn die Substanz „normal" wäre, mit *k* die Anzahl Teilchen, in die sich jede

Molekel spaltet (für NaCl ist $k = 2$, für $MgCl_2 = 3$ usw.), und mit γ den Dissoziationsgrad, d. i. die Anzahl der gespaltenen Molekeln dividiert durch die gesamte, bei fehlender Dissoziation vorhandene Molekelzahl, so ist $i = 1 + (k - 1)\gamma$

und:

$$\gamma = \frac{i - 1}{k - 1}.$$

Diesen Dissoziationsgrad oder, wie ihn Arrhenius damals nannte, Aktivitätskoeffizienten berechnete er nun aus den vorliegenden Gefrierpunktsbestimmungen für eine große Anzahl von Stoffen und fand ihn in guter Übereinstimmung mit den Werten, die ihm die Leitfähigkeitsbestimmungen gegeben hatten. Nur diejenigen Stoffe leiteten merklich, deren i größer als 1 war, die also zum Teil gespalten waren; nur durch letzteren Anteil konnte demnach die Leitung bewirkt werden, und Arrhenius schrieb deswegen den Teilchen elektrische Ladungen zu und nannte sie „Ionen". Er verfehlte nicht, schon damals darauf hinzuweisen, wie durchsichtig auch eine Reihe weiterer physikalischer und chemischer Tatsachen im Lichte der Annahme freier Ionen würde.

Es handelt sich, wie ersichtlich, nicht um eine Dissoziation, welche der des Salmiaks im Dampfzustande zu vergleichen ist. Denn die Spaltungsprodukte in Lösung enthalten elektrische Ladungen; gleichwohl sind sie frei beweglich. Daß sie dies sind und nicht in den gebundenen Zustand, wie ihn eine neutrale Molekel vorstellt, übergehen, muß besonderen Eigenschaften des Lösungsmittels, insbesondere seiner hohen Dielektrizitätskonstante (siehe später), zugeschrieben werden, sowie seiner Fähigkeit, sich an die Atome bzw. Ionen anzulagern und mit ihnen Komplexe zu bilden. Es ist verständlich, daß durch passende An- und Ineinanderlagerung der Wassermolekeln und der Atome die innermolekulare Bindung der letzteren, die nach unseren jetzigen Anschauungen im wesentlichen elektrostatischer Natur ist, gelockert und schließlich getrennt werden kann. Dabei wird auch der Zusammenhang des positiven Ions mit seinem Valenzelektron, soweit derselbe noch vorhanden war, gelöst. Der starke innere Druck des Wassers begünstigt diesen unter Volumverminderung erfolgenden Vorgang. Die einzelnen geladenen Teilchen erhalten auf diese Weise Bewegungsfreiheit. In der Annahme der Existenz freier Ionen besteht eben die Hypothese von der elektrischen Dissoziation. Es handelt sich weiterhin nur um die Frage: Bringt uns die Annahme solcher elektrisch geladener frei beweglicher Teilchen Vorteil für unsere wissenschaftliche Erkenntnis? Diese Frage kann man heute mit einem unbedingten Ja beantworten.

Blieben auch der elektrischen Dissoziationstheorie in den ersten Jahren zahlreiche Anfeindungen nicht erspart, so ist sie doch siegreich aus ihnen hervorgegangen, und heutzutage wird ihre Zweckmäßigkeit von den weitaus meisten Forschern anerkannt. Denn sie gewährt in der Tat die Vorteile, die man von einer guten Theorie verlangen muß: sie faßt eine große Anzahl scheinbar unzusammenhängender Tatsachen unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte zusammen und ist eine sichere Führerin bei neuen Forschungen. Wir haben keine andere Theorie, die annähernd das Gleiche leistet und sie ersetzen könnte, und so wollen auch wir uns in Zukunft ihrer bedienen, aber natürlich stets eingedenk sein, daß es sich um kein Dogma, sondern um eine Theorie handelt, deren Folgerungen unparteiisch an den Tatsachen geprüft werden müssen.

IV.

Die Wanderung der Ionen.

In der wässerigen Lösung eines Elektrolyten, z. B. der Chlorwasserstoffsäure, sind nach der Dissoziationstheorie mit positiver Elektrizität beladene Wasserstoffionen H^+ und mit negativer Elektrizität beladene Chlorionen Cl^- vorhanden, und wir können unter Berücksichtigung der von Faraday aufgestellten Gesetze sagen, daß erstens jede Leitung der Elektrizität durch eine Lösung nur erfolgt unter Bewegung der ponderablen Teilchen, an denen die Elektrizitätsmengen haften, in diesem Falle also der Wasserstoff- und der Chlorionen, und daß zweitens an chemisch äquivalenten Stoffmengen gleiche Elektrizitätsmengen sitzen.

Einen galvanischen oder, was dasselbe ist, einen elektrischen Strom kann man in einem Elektrolyten erregen einmal dadurch, daß man in ihn zwei Elektroden taucht, die von einer Stromquelle aus, die eine mit positiver, die andere mit negativer Elektrizität gespeist werden. Infolge der dadurch eintretenden Spannung kommt eine Bewegung der Ionen des Elektrolyten zustande, und man sagt, durch die Flüssigkeit geht ein galvanischer Strom. Bei dieser Versuchsanordnung tritt stets eine (unter Umständen allerdings unmerkliche) Zersetzung des Elektrolyten ein; bei Chlorwasserstoffsäure wird gasförmiger Wasserstoff und gasförmiges Chlor an den Elektroden in unelektrischem Zustande ausgeschieden. Andernfalls kann man einen galvanischen Strom auch ohne Zuhilfenahme von Elektroden durch Induktion hervorbringen, in welchem Falle kein Übergang aus dem Ionen- in den unelektrischen Zustand stattfindet.

Leitet man also, wie man sich ausdrückt, einen elektrischen Strom durch einen Elektrolyten, so geht durch den Querschnitt in jedem Augenblick eine bestimmte Anzahl positiver Ionen in der einen und negativer Ionen in der entgegengesetzten Richtung. Man hat früher die Ansicht gehabt, daß die jeweilig durchgewanderte Anzahl (einwertiger) positiver und negativer Ionen gleich sein müsse, wohl durch die früher erwähnte Beobachtung geleitet, daß die Mengen der an den Elektroden ausgeschiedenen Bestandteile des Elektrolyten einander äquivalent sind. Dies ist jedoch durchaus nicht der Fall. Die Erscheinungen der Leitung und der Zersetzung an den Elektroden stehen nicht in so engem Zusammenhang. Das Verdienst, die einschlägigen Verhältnisse klar erkannt zu haben, gebührt in erster Linie Hittorf[1]), und zwar gewann er diese Erkenntnis durch das Studium der an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen des Elektrolyten.

Sehen wir zu, wie es möglich ist, hieraus Schlüsse auf die Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen zu ziehen. Bei dem Hindurchleiten eines Stromes durch den Elektrolyten, hier also durch die chlorwasserstoffsaure Lösung, findet eine Bewegung der Ionen und eine Ausscheidung an den Elektroden statt. Von vornherein sind im Elektrolyten gleich viel positive und negative Ionen vorhanden; würde nun z. B. an der positiven Elektrode ein negatives Ion in den unelektrischen Zustand übergeführt, ohne daß gleichzeitig ein positives Ion an der anderen Elektrode aus der Lösung verschwände, so würde die Lösung mehr positive als negative Ionen enthalten, also positiv elektrisch sein. Da an den Ionen sehr große Elektrizitätsmengen haften, würde die elektrische Ladung stark sein. Sollte jetzt etwa noch ein negatives Ion sich ausscheiden, so würde dazu eine große Arbeitsleistung erforderlich sein, weil die positiv geladene Flüssigkeit vermöge der Anziehung, die sie auf die negative Elektrizitätsmenge des Ions ausübte, sich diesem Vorgang widersetzte. Dagegen wird die Ausscheidung eines positiv geladenen Ions an der anderen Elektrode begünstigt werden. Da diese eben besprochenen elektrostatischen Kräfte gegenüber den anderen hier ins Spiel kommenden sehr bedeutend sind, so muß sich die Zersetzung in der Weise regeln, daß stets eine gleiche Anzahl positiver und negativer Ionen gleichzeitig die Lösung verläßt; in diesem Falle bleibt die Flüssigkeit elektrisch neutral.

Haben wir uns nun von der Notwendigkeit der gleichzeitigen

---

[1]) Pogg. Ann. **89, 98, 103, 106.** 1853. 1859. Ein Abdruck findet sich in Ostwalds „Klassiker d. exakt. Wiss." Nr. 21 und 23.

Ausscheidung zweier verschieden geladener Ionen an den Elektroden überzeugt, so wissen wir ferner aus der Elektrizitätslehre, daß in einem Stromkreis die Stromstärke, d. h. die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt fließende Elektrizitätsmenge, in allen Punkten gleich ist. Die gesamte Elektrizitätsmenge wird aber dargestellt durch die Summe der in entgegengesetzten Richtungen fließenden positiven und negativen Elektrizität, und es streitet nicht wider die Lehre, wenn in einem Punkte eines Stromkreises die Gesamtmenge 1 aus $^1/_2$ positiver und $^1/_2$ negativer, an einem anderen Punkte desselben Stromkreises etwa aus $^1/_4$ positiver und $^3/_4$ negativer Elektrizität sich zusammensetzt. Denn die Bewegung der einen Elektrizität in der einen Richtung ist gleichwertig der Bewegung der anderen in der entgegengesetzten, weswegen wir formal stets berechtigt sind, die gesamte Elektrizität uns in einer Richtung wandernd zu denken. Tatsächlich wandern, wie wir gesehen haben, in den Metallen lediglich Elektronen. Es liegt demnach keine Notwendigkeit für gleich schnelle Bewegung der beiden Ionen vor, die nur aus der Bedingung, daß stets gleiche positive und negative Elektrizitätsmengen durch den Querschnitt gehen müßten, folgen würde.

In Wirklichkeit gehen in einem stromdurchflossenen Elektrolyten höchst selten gleich viel positive und negative Ionen durch den Querschnitt, da die Beweglichkeiten der Ionen fast niemals völlig gleich sind. So haben das Wasserstoff- und das Chlorion eine recht verschiedene Beweglichkeit; werden beide Ionen den gleichen Kräften unterworfen, so wandert das Wasserstoffion etwa fünfmal so schnell als das Chlorion, wie ich vorausnehmen will. Wir werden sehen, daß man durch die Annahme einer Verschiedenheit der Ionenbeweglichkeit eine Reihe von Tatsachen gut zusammenfassen kann. Zu beachten ist jedoch, daß im allgemeinen in jedem Volumteil des Elektrolyten stets die gleiche Menge positiver und negativer Ionen vorhanden sein muß.

Zunächst wollen wir uns das Vorbeigehen der Ionen mit ungleicher Wanderungsgeschwindigkeit durch zwei Reiterreihen veranschaulichen, die aneinander vorbeireiten. Der eine Zug reitet im Schritt, der andere im Galopp. Kreuzt etwa ein Graben den Weg, so werden, wenn sich der zweite Zug mit einer fünffachen Geschwindigkeit bewegt, fünf Reiter in der einen Richtung den Graben in derselben Zeit passieren, wie ein Reiter des ersten Zuges in der anderen Richtung, und von den sechs in der Zeiteinheit über den Graben gesetzten Reitern gehören demnach fünf zur zweiten und einer zur ersten Schar. Hat jeder dieser Reiter den sechsten Teil eines Kilos Pulver bei sich, so passiert in der Zeiteinheit ein Kilo Pulver den Graben; $^5/_6$ wandert

jedoch in der einen und nur $^1/_6$ in der anderen Richtung. Wir können dieses Bild direkt auf die elektrolytische Wanderung übertragen. Wird eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure zwischen zwei Platinelektroden in einen Stromkreis gebracht, so geschieht der Durchgang der Elektrizitätsmenge 1 durch den Querschnitt der Lösung auf die Weise, daß $^5/_6$ positive Elektrizität mit den Wasserstoffionen in der einen und $^1/_6$ negative Elektrizität mit den Chlorionen in der anderen Richtung hindurchwandert. Nur an den Stellen, wo der Strom vom Elektrolyten auf die Elektrode bzw. von der Elektrode zum Elektrolyten übergeht, findet ausschließlich Wanderung der einen Ionenart, des positiven oder negativen Ions, statt. Die Stromleitung an diesen Stellen besteht also darin, daß an der Anode die Menge 1 negativer Elektrizität durch den Querschnitt geht, während in analoger Weise unmittelbar an der Kathode die Menge 1 lediglich positiver Elektrizität sich bewegt. So erklärt es sich, daß die an den Elektroden ausgeschiedenen Stoffmengen nur von der durch den Stromkreis gehenden Elektrizitätsmenge abhängen und einander unter allen Umständen, unabhängig von den Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen, äquivalent sind.

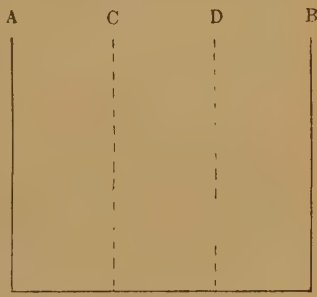


Fig. 12.

Hingegen wird die Konzentration der Lösung an den beiden Elektroden infolge der ungleichen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in verschiedener Weise geändert werden müssen. Die einschlägigen Verhältnisse können wir unschwer überblicken. Zwischen den Elektroden A und B (Fig. 12) sei eine Lösung von Chlorwasserstoff, die 30 Grammäquivalente davon enthalte, in jedem Drittel des Gefäßes also 10. Wir leiten nun die Elektrizitätsmenge F durch die Lösung. Dies besagt, daß an der Elektrode A ein Grammäquivalent Wasserstoff und an B ein Grammäquivalent Chlor ausgeschieden wird. Diese Stoffe denken wir uns entfernt. Die gleiche Elektrizitätsmenge F muß durch jeden beliebigen Querschnitt des Elektrolyten gegangen sein, also auch durch die Querschnitte C und D. Wanderten beide Ionen gleich schnell, so würde $^1/_2$ Grammäquivalent H^+ mit $^1/_2 F$ aus $B\,D$ durch $D\,C$ nach $C\,A$ hinüber und $^1/_2$ Grammäquivalent Cl^- mit ebenfalls $^1/_2 F$ von $A\,C$ durch $C\,D$ nach $D\,B$ herüber gewandert sein, zusammen 1 Grammäquivalent Ionen durch die Querschnitte C und D. Da aus $A\,C$ 1 Grammäquivalent H^+

durch Zersetzung entfernt, $^1/_2$ Grammäquivalent durch Wanderung hinzugekommen ist, so haben wir in *A C* jetzt noch $9^1/_2$ Grammäquivalente H^+, und da $^1/_2$ Grammäquivalent Cl^- von *A C* fortgegangen ist, auch genau so viel Cl^-. Durch ähnliche Betrachtung finden wir auch für *D B* $9^1/_2$ Grammäquivalente Chlorwasserstoffsäure. Daraus folgt, daß bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit von H^+ und Cl^- die Konzentrationen in *A C* und *B D* zwar gleich, aber von der ursprünglichen verschieden sind. In der mittleren Schicht *D C* ist dagegen die ursprüngliche Zusammensetzung, 10 Äquivalente, erhalten geblieben, weil genau so viele Ionen hinzugekommen wie weggegangen sind: diese Schicht bildet nur einen Durchgangsort.

Nun sollen aber die H^+ fünfmal so schnell wandern wie die Cl^-. Es ist demnach $^5/_6$ Grammäquivalent H^+ mit $^5/_6$ *F* von *B D* durch *D C* nach *C A* und $^1/_6$ Grammäquivalent Cl^- mit $^1/_6$ *F* von *A C* durch *C D* nach *D B* gewandert, zusammen wieder 1 Grammäquivalent Ionen mit *F* durch die Querschnitte *C* und *D*. Die ursprüngliche Zusammensetzung in dem mittleren Teil *C D* hat sich offenbar wiederum nicht geändert, sondern nur die in *A C* und *B D* und zwar in folgender Weise: 1 Grammäquivalent H^+ ist aus *A C* durch Zersetzung verschwunden, $^5/_6$ ist durch Wanderung hinzugekommen; es befinden sich demnach noch $9^5/_6$ Grammäquivalente H^+ in *A C* und genau so viel Cl^-, da nur $^1/_6$ von den 10 Grammäquivalenten weggewandert ist. In *B D* sind nur noch $9^1/_6$ Grammäquivalente H^+, da $^5/_6$ herausgewandert ist, und ebenso viele Cl^-; denn 1 Äquivalent von letzteren ist an der Elektrode ausgeschieden, und nur $^1/_6$ ist durch Wanderung hinzugekommen. Insgesamt haben wir also in *A C* $9^5/_6$ und in *B D* $9^1/_6$ Äquivalente Chlorwasserstoffsäure, oder es ist in *A C* ein Verlust von $^1/_6$, in *B D* ein solcher von $^5/_6$ Äquivalent eingetreten.

Aus diesen beiden Beispielen folgt als Regel: Der Verlust an der Kathode (in *A C*) verhält sich zum Verlust an der Anode (in *B D*) wie die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions (Cl^-) zu der des Kations (H^+).

Auf die eben dargelegte Weise haben die Konzentrationsänderungen an den Elektroden Hittorf Aufschluß über die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen gegeben, und man hat seine Anschauungsweise, wenn auch zuerst mit Widerstreben, allgemein angenommen.

Bei flüchtiger Überlegung neigt man zu der Meinung, daß, wenn das eine Ion schneller als das andere wandert, auf der einen Seite positive, auf der anderen negative Ionen sich anhäufen müßten. Dies ist natürlich, wie wir gesehen haben, keineswegs der Fall.

Eine zweite Frage, die aufstoßen könnte, ist folgende: Wie kann an der Elektrode B 1 Grammäquivalent Cl^- ausgeschieden werden, während doch nur $^1/_6$ Äquivalent durch Wanderung hinzukommt? Wir können hier annehmen, daß ein großer Überschuß von Ionen unmittelbar an den Elektroden vorhanden ist, so daß jederzeit mehr ausgeschieden werden können als hinzuwandern. Die gewöhnliche Diffusion greift hierbei helfend ein.

Überhaupt komplizieren sich vielfach die Wanderungsverhältnisse. Betrachten wir z. B. einen Elektrolyten mit löslicher Metallanode, durch den wir einen Strom leiten, so werden zuerst Kationen und Anionen in regulärer Weise wandern. Schließlich aber wird an der Anode eine Stauung der Anionen und damit eine Konzentrierung der Lösung eintreten, da jene die Lösung nicht verlassen können, und es wird sich ein stationärer Zustand ausbilden, bei dem die in der einen Richtung auf die Anionen wirkende elektrische Kraft gerade kompensiert wird durch die entgegenwirkende osmotische Kraft. Die Anionen müssen jetzt als ruhend angesehen werden, und die Stromleitung geschieht nur durch die von der Anode zur Kathode wandernden positiven Ionen.

Die Bestimmung des Verhältnisses der Wanderungsgeschwindigkeiten zweier Ionen gestaltet sich nach dem Vorhergehenden prinzipiell einfach. Wir werden stets die ganze Flüssigkeit in drei Teile zu teilen und bei Kenntnis der ursprünglichen Konzentration die einzelnen Konzentrationen nach Hindurchleiten einer bestimmten Elektrizitätsmenge zu untersuchen haben. Die mittlere Schicht muß ungeändert geblieben sein; dies gibt uns Gewißheit darüber, daß nicht durch Diffusion der an den Polen befindlichen Anteile ineinander, etwa bei zu langer Dauer des Versuches, die Resultate gefälscht sein können. Gewöhnlich rechnet man nicht mit den „Verlusten", sondern mit den übergeführten Mengen. Setzen wir die durch den Strom an den Elektroden ausgeschiedenen Mengen des Kations oder des Anions, ausgedrückt in Äquivalenten, gleich eins, und ist vom Anion der Bruchteil n von der Kathode zur Anode übergeführt, so muß der Bruchteil $1-n$ des Kations von der Anode zur Kathode übergeführt worden sein. Diese experimentell feststellbaren Werte n und $1-n$ nennt man die Überführungszahlen des Anions bzw. des Kations; ihr Verhältnis gibt uns nach den oben entwickelten Ansichten das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten:

$$\frac{n}{1-n} = \frac{l_A}{l_K} = \frac{\text{Verlust an der Kathode}}{\text{Verlust an der Anode}}.$$

l_K bedeutet die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, l_A die des Anions.

Aus der Gleichung $\frac{n}{1-n} = \frac{l_A}{l_K}$ ergibt sich $n = \frac{l_A}{l_K + l_A}$ und $1 - n = \frac{l_K}{l_K + l_A}$. Wie ersichtlich, stellt n bzw. $1 - n$ das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit des Anions bzw. des Kations zur Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen dar, und man bezeichnet diese Werte auch als relative Wanderungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Ionen.

Bisher haben wir nur einwertige Ionen in Betracht gezogen. Bei zwei- oder mehrwertigen gestaltet sich die Bestimmung der Überführungszahl ganz analog. Haben wir etwa ein zweiwertiges Ion, verbunden mit zwei einwertigen, entgegengesetzt geladenen, wie es in $Ba^{++}\begin{matrix}Cl^-\\Cl^-\end{matrix}$ der Fall ist, so bedeutet $\frac{n}{1-n}$ das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten von $2\,Cl^-$ zu Ba^{++} bzw. von Cl^- zu $\frac{Ba^{++}}{2}$.

Wir sind also imstande, die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten und damit das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten zu ermitteln, nicht aber auch schon die Einzelwerte für die letzteren, ausgedrückt in einem bestimmten Maß.

Zur größeren Klarheit sei bemerkt, daß man unter Beweglichkeit oder Wanderungsgeschwindigkeit entweder die Geschwindigkeit versteht, mit der ein Grammion (oder ein einzelnes Ion) sich unter dem Einfluß der Krafteinheit verschiebt, oder, gemäß einer zweiten Definition, diejenige Geschwindigkeit, welche es unter dem Einfluß eines Potentialgefälles von 1 Volt pro *cm* erlangt. Nach der ersten Definition wirkt, falls es sich um verschiedenartige Ionen handelt, auf jedes Ion dieselbe Kraft ohne Rücksicht auf seine Wertigkeit; nach der zweiten ist die Kraftwirkung pro Grammäquivalent dieselbe, da bei gleichem Potentialgefälle die Kraftwirkung auf ein Ion proportional der Anzahl der Ladungen, also der Wertigkeit, steigt. Die Beweglichkeit eines zweiwertigen Ions erscheint demnach gemäß der zweiten Definition doppelt so groß wie nach der ersten. Wir wollen nach Äquivalenten rechnen und unter Beweglichkeit die Geschwindigkeit verstehen, mit der sich ein Grammäquivalent irgendeines Ions unter dem Potentialgefälle von 1 Volt pro *cm* bewegt. Da das Ohmsche Gesetz gilt, und

die Stromstärke von der Geschwindigkeit der Ionen abhängt, so muß bei anderen wirkenden Kräften die Geschwindigkeit sich proportional diesen Kräften ändern, und es gibt das Verhältnis der jeweiligen Geschwindigkeiten stets bei gleichen wirkenden Kräften das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten an. In dem Kapitel V „Leitfähigkeit der Elektrolyte" kommen wir noch einmal auf diesen Gegenstand zu sprechen.

Bei Ausführung eines Versuches ist natürlich auch die ausgeschiedene Menge der Ionen zu berücksichtigen. Ein Beispiel nach Hittorf wird die Verhältnisse klarlegen und zugleich zeigen, wie die Rechnung am bequemsten zu führen ist.

Eine etwa 4%ige Lösung von salpetersaurem Silber wurde bei 18,4° eine Zeitlang elektrolysiert und die gesamte ausgeschiedene Silbermenge bestimmt; sie betrug 0,3208 *g* Ag. Ein und dasselbe Volum der Lösung um die Kathode lieferte vor der Elektrolyse 1,9605 *g* AgCl, nach der Elektrolyse 1,7358 *g* AgCl; sie büßte demnach ein: 0,2247 *g* AgCl oder 0,1691 *g* Ag. Wäre gar kein Silber durch Wanderung hinzugekommen, so hätte die Lösung um die ausgeschiedene Silbermenge ärmer gefunden werden müssen; nun wurde sie nur um 0,1691 *g* Ag ärmer gefunden, folglich waren 0,3208 — 0,1691 = 0,1517 *g* Ag durch Wanderung hinzugekommen. Wäre ebensoviel Silber durch Wanderung hinzugekommen, als ausgeschieden war, nämlich 0,3208 *g*, so wäre offenbar die Überführungszahl des Silberions = 1, d. h. das NO_3^- hätte sich an der Wanderung gar nicht beteiligt; nun waren aber nur 0,1517 *g* übergeführt, folglich ist

$$\frac{0{,}1517}{0{,}3208} = 0{,}473$$

die Überführungszahl des Silberions. 1 — 0,473 = 0,527 ist die Überführungszahl des NO_3^-. Die übergeführte Menge des Ions, ausgedrückt in Bruchteilen der an der Elektrode ausgeschiedenen bzw. aufgelösten Menge, ergibt die Überführungszahl.

Zur Kontrolle hätte noch die Lösung an der Anode untersucht werden können, es sollte sich dort ein Verlust von 0,1517 *g* Ag ergeben haben.

Will man sehr genau arbeiten, so wird man vorziehen, jeweils hinreichende Mengen der Anoden- und Kathodenlösung abzutrennen, sie zu wägen, zu analysieren und daraus die übergeführten Mengen zu berechnen.

Falls es für die Analyse bequemer ist, kann man natürlich ebensogut die Mengen der negativen Ionen ermitteln und zwar an der Anode oder an der Kathode. Als ein hierauf bezügliches

Beispiel mag die Bestimmung der Überführungszahlen von Kadmium- und Chlorionen dienen. In diesem Falle bestand die Anode aus amalgamiertem Kadmium; letzteres bildete mit dem sich ausscheidenden Chlor Chlorkadmium. Der Gewichtsverlust der Anode ergab demnach die gesamte ausgeschiedene Menge Chlor. Die ursprüngliche Konzentration des Chlors an der Anode war bekannt; nach der Elektrolyse wurde sie wiederum analytisch festgestellt, daraus der gesamte Zuwachs an Chlor in der Anodenschicht berechnet und von diesem die ausgeschiedene Menge Chlor in Abzug gebracht. Der dann verbleibende negative Rest bedeutet den „Verlust", woraus wie vorhin die übergeführte Chlormenge sich leicht berechnen läßt: sie ist gleich der ausgeschiedenen Menge Chlor, vermindert um die als „Verlust" bezeichnete.

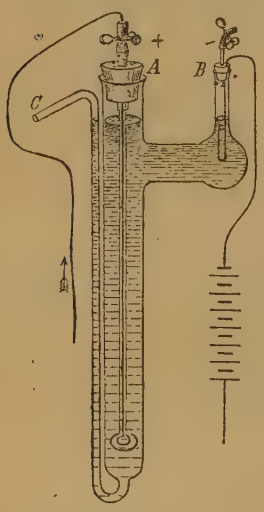


Fig. 13.

Von Apparaten, deren man sich zur Ausführung dieser Messungen bedient hat, gibt es eine große Anzahl. Um eine Anschauung davon zu geben, greife ich den von Nernst und Loeb zur Ermittlung der Überführungszahlen von Silbersalzen gebrauchten heraus[1]) (Fig. 13). Seine Form war im wesentlichen die einer Gay-Lussacschen Bürette. Beide Elektroden bestanden aus Silber. Auf der Kathode schlug sich eine der durchgegangenen Elektrizitätsmenge entsprechende Menge Silber nieder, während von der Anode die gleiche Menge aufgelöst wurde.

„Um das lästige Herabfallen des an der Kathode sich niederschlagenden Silbers zu vermeiden, ist ein seitliches Ansatzrohr von derselben Weite wie das Hauptrohr angeschmolzen, welches in eine Kugel endigt, die zur Aufnahme der Kathode dient. Eingeführt wird dieselbe durch das engere Rohr *B*. Sie besteht aus einem an einem Silberdraht befestigten und zylindrisch gerollten Silberblech. Die Anode, ein an seinem unteren Ende spiralförmig gewickelter Silberdraht, wird durch *A* eingeführt und reicht bis auf den Boden des Gefäßes. Sein gerader Teil ist mit einer dünnwandigen Glaskapillare überzogen . . . Die Öffnungen *A* und *B* tragen durchbohrte, von kurzen Glasröhren durchsetzte Korke. Das Röhrchen bei *A* läßt den Elektrodendraht einfach hindurchgehen, während dasjenige bei *B* einen

[1]) Z. f. physik. Chem. **2**, 948. 1888.

seitlich eingeschmolzenen Platindraht besitzt, an welchem die Elektrode aufgehängt wird. Es kann so *A* durch ein über Draht und Röhrchen gezogenes Endchen Gummischlauch mittels Quetschhahn verschlossen, bei *B* vermittelst eines Gummischlauches gesaugt oder geblasen werden, ohne die Elektroden zu erschüttern.

Bei Ausführung eines Versuches wurde nun ein solcher Apparat samt Elektroden und Korken, aber ohne die Gummiverbindungen gewogen; *A* alsdann in erwähnter Weise geschlossen und bei *B* gesaugt, während die Mündung von *C* unter die Oberfläche der betreffenden Lösung tauchte. Der Apparat füllte sich so bis zur Höhe der oberen Wand des Ansatzrohres und enthielt, je nach Größe, 40 oder 60 *ccm* Lösung. Nunmehr wurde das Ausflußrohr ebenfalls durch ein Gummikäppchen verschlossen, der Apparat aufrecht in einen Wasserthermostaten nach Herrn Ostwald gehängt und, nachdem die Temperatur sich ausgeglichen hatte, die Stromleitung angelegt. Sofort nach Beendigung der Elektrolyse wurde das Ausflußrohr geöffnet und durch Anblasen bei *B* beliebige Teile der Lösung in tarierte Gefäße gefüllt, gewogen und analysiert. Die Menge der im Apparat verbleibenden Lösung wurde durch die Gewichtszunahme desselben bestimmt. Wenn nun während des Versuchs keine Mischung durch Diffusions- oder Konvektionsströme stattgefunden hat, so wird bei passender Einteilung die zuerst auslaufende Schicht die konzentriertere Lösung an der Anode, sowie genügende Menge unveränderte Lösung enthalten, um vollständig nachzuspülen. Die folgenden Schichten müssen eine unveränderte Konzentration zeigen, während der im Apparat zurückbleibende Anteil die verdünnte Lösung um die Kathode enthält. Die Probe dafür, daß der Versuch brauchbar war, lag also sowohl in dem Unverändertsein der mittleren Schichten, wie darin, daß die Lösung um die Kathode ebenso viel Silber verloren hatte, als diejenige um die Anode mehr enthielt."

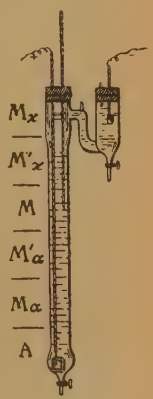


Fig. 14.

Fig. 14 zeigt eine Apparatenform, wie sie von Drucker und Krsnjavi zur Bestimmung der Überführungszahl verdünnter Salzsäure verwendet wurde[1]). Bei diesen Versuchen wurden mehr als drei Schichten analysiert.

Um eine Vermischung der einzelnen Flüssigkeiten zu verhüten, haben manche Forscher Diaphragmen benutzt. Später hat sich herausgestellt, daß zwar Tondiaphragmen zulässig sind,

[1]) Z. f. physik. Chem. **62**, 731. 1908.

andere Diaphragmen, wie tierische Membranen, die Überführungszahl jedoch ändern. Es treten dabei unmittelbar an beiden Seiten des Diaphragmas Konzentrationsänderungen auf, wie sie in analoger Weise erfolgen, wenn an Stelle des Diaphragmas ein Lösungsmittel eingeschaltet ist, in dem der betreffende Elektrolyt andere Überführungszahlen zeigt[1]) (siehe später).

Schon zu Beginn seiner experimentellen Untersuchungen legte sich Hittorf die wichtige Frage vor: Sind diese ermittelten Überführungszahlen konstante Größen, oder sind sie veränderlich? Und im letzteren Falle, wovon können sie abhängig sein? Bei näherer Überlegung ergab sich, daß hier drei Umstände in Betracht zu ziehen sind: Der Einfluß der angewandten Stromstärke, der Einfluß der Konzentration und der Einfluß der Temperatur. Hittorf fand, daß die Stromstärke ohne Belang, daß also das Verhältnis der Ionengeschwindigkeiten von der Stärke der auf die Ionen wirkenden Kräfte unabhängig war. Dagegen spielte die Konzentration eine Rolle: Erst von einem bestimmten Werte an blieben bei weiterer Verdünnung die Überführungszahlen konstant.

Es ist dies unschwer zu verstehen. Bei größeren Konzentrationen haben wir noch ziemlich viel undissoziierte Molekeln, die der Fortbewegung der Ionen und zwar, je nach der Natur des Ions, dem einzelnen in verschiedenem Maße hinderlich sind; bei größer werdender Verdünnung verschwinden sie allmählich, und nun kommen wir zu konstanten Verhältnissen. Auch auf Gemische verschiedener Elektrolyte läßt sich das oben Gesagte übertragen; für niedrige Konzentrationen bleiben die Überführungszahlen der einzelnen Ionen unverändert. Auf andere Gründe, die eine Änderung der Überführungszahl mit der Verdünnung bewirken, kommen wir bald zu sprechen. Sehr genaue Messungen über den Einfluß der Konzentration auf die Überführungszahl sind von A. A. Noyes[2]) ausgeführt worden. Es hat sich dabei ergeben, daß letztere für alle untersuchten Elektrolyte: KCl, NaCl, HCl, HNO_3, $AgNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, K_2SO_4, $CuSO_4$ in den Konzentrationsgrenzen von 0,02—0,1 n. innerhalb eines Prozentes konstant ist. Abweichungen sind nur für LiCl, $CdSO_4$ und die Halogenide der zweiwertigen Metalle gefunden worden; sie lassen sich, wie wir weiterhin sehen werden, durch Bildung von komplexen Ionen erklären.

Von einem Einfluß der Temperatur nahm Hittorf innerhalb der engen Grenzen, in denen er arbeitete, nichts wahr. Später stellte dann Kohlrausch[3]) fest, daß bei Elektrolyten

---

[1]) Bethe und Toropoff, Z. f. physik. Chem. **89**, 597. 1915.
[2]) Technology Quarterly **17**, Nr. 4. Dezember 1904.
[3]) Sitzungsber. d. Kgl. Pr. Akadem. d. Wiss. Physik.-Mathem. Kl. **26**, 572. 1902.

mit einatomigen einwertigen Ionen die Überführungszahl sich mit steigender Temperatur dem Werte 0,5 nähert, wobei jedoch, wie schon hier bemerkt sei, der Unterschied der Beweglichkeiten nicht geringer wird, sondern im Gegenteil noch anwächst. Ein Zahlenbeispiel wird das Gesagte verständlich machen. Es sei in beliebigen Einheiten bei der Temperatur x die Wanderungsgeschwindigkeit des positiven Ions 100, die des negativen 50, und bei der höheren Temperatur y seien die betreffenden Werte 115 und 60. Dann hat sich die Überführungszahl im letzteren Falle für beide Ionen dem Werte 0,5 genähert, die des positiven ist von 0,666 auf 0,657 gefallen, die des negativen von 0,333 auf 0,343 gestiegen, während der Unterschied der einzelnen Beweglichkeiten von 50 auf 55 angewachsen ist.

Bei anderen Elektrolyten treten mannigfaltigere Verhältnisse auf.

Mit dem Wechsel des Lösungsmittels können die für Wasser gefundenen Überführungszahlen ihre Geltung verlieren. So ist z. B. für Chlor- und Bromkalium, die in sehr verdünnter wässeriger Lösung die gleiche Überführungszahl $n = 0{,}51$ zeigen, in Phenol ebenfalls die gleiche, aber von jener verschiedene Zahl $n = 0{,}44$ gefunden worden; für HCl in alkoholischer Lösung $n = 0{,}37$ gegen 0,16 in Wasser. Mit dieser Änderung der Überführungszahl stehen die Konzentrationsänderungen, die Elektrolytstauungen oder -verarmungen, im Zusammenhang, welche an der Grenzfläche zweier, denselben Elektrolyten enthaltenden Lösungsmittel beim Durchleiten eines Stromes eintreten. Denken wir uns nämlich diese beiden Lösungsmittel I und II aneinanderstoßend, und sei in I die Überführungszahl des Anions n_1, in II n_2, so werden bei Stromdurchgang von 1 F in der Richtung von I zu II $1 - n_1$ Kationen und n_2 Anionen der Grenzfläche zugeführt, $1 - n_2$ Kationen und n_1 Anionen von der Grenzfläche fortgeführt, was insgesamt auf eine Konzentrationsvermehrung von $n_2 - n_1$ Elektrolytäquivalenten hinausläuft. Bei umgekehrter Stromrichtung tritt die gleiche Konzentrationsverminderung ein[1]).

---

[1]) Nernst und Riesenfeld, Drud. Ann. **8,** 600 und 609. 1902. Z. f. physik. Chem. **68,** 459. 1909. Lapworth und Partington, J. Chem. Soc. London **99,** 1417. 1911. Über Überführungszahlen in Gemischen von Lösungsmitteln siehe z. B. Jones und Bassett, Chem. Centralbl. 1905, I, 71. Eine Sammlung der Literatur findet man bei Walden, Z. f. physik. Chem. **46,** 103. 1902 und bei Luther, Winkelmanns Handbuch der Physik, Band IV. 1905. Über merkwürdige Verhältnisse bei Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak berichtet Kraus, J. Am. Chem. Soc. **36,** 864. 1914; über das Hermannsche Phänomen Walpole, Chem. Centralbl. **1915,** I, 469.

Auch die Gegenwart von Kolloiden beeinflußt die Überführungszahl[1]).

Unter welchen Umständen die Überführungszahlen von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur unabhängig sein müssen, darauf kommen wir in Kapitel V „Leitfähigkeit der Elektrolyte" bei Besprechung der Beziehung zwischen innerer Reibung und Leitvermögen in organischen Lösungsmitteln zurück.

Noch einen weiteren Gewinn bot das Studium der Konzentrationsänderungen an den Elektroden. Es war dadurch die Möglichkeit gegeben, die Ionen, in die ein Salz zerfällt, festzustellen. Cyansilber bildet mit Cyankalium die Verbindung $AgCN \cdot KCN$ im festen Zustande. Von vornherein ist es nicht möglich, zu sagen, in welche Ionen dieses Salz bei seiner Auflösung in Wasser zerfällt. Hittorf leitete nun einen Strom durch die Lösung und fand, daß an der Kathode Silber ausgeschieden wurde. Er untersuchte ferner die Menge des Kaliums und des Silbers an der Kathode vor und nach der Elektrolyse, und es ergab sich, daß mit Einschluß des ausgeschiedenen Silbers sich nach der Elektrolyse eine der durchgegangenen Elektrizitätsmenge entsprechende Menge Kalium im Vergleich zum Silber mehr befand, als ursprünglich in der Lösung vorhanden war. Dieser Befund stand mit der Annahme, daß neben dem Kalium auch das Silber in Gestalt positiver Ionen vorhanden war, in Widerspruch; er ließ sich jedoch in folgender Weise deuten: K^+ ist das positive Ion und $Ag(CN)_2^-$ das negative Ion. Da in der Lösung stets gleich viele positive und negative Ionen vorhanden sein müssen, so sind vor Beginn des Versuches die Silber- und Kaliummenge einander äquivalent. Die während des Versuches ausgeschiedene Menge Kalium hat sich in der Flüssigkeit wieder aufgelöst, daher der der durchgegangenen Elektrizitätsmenge entsprechende Überschuß von Kalium. Die äquivalente ausgeschiedene Silbermenge ist sekundären Ursprungs, sie ist infolge der zersetzenden Wirkung des Kaliums entstanden, wobei gleichzeitig die doppelte äquivalente Menge CN^- an Stelle der zerstörten $Ag(CN)_2^-$ tritt.

In ähnlicher Weise fand Hittorf, daß Natriumplatinchlorid in zwei Natriumionen und das Ion $PtCl_6^{--}$, Natriumgoldchlorid in ein Natriumion und das Ion $AuCl_4^-$, Ferrocyankalium in vier Kaliumionen und das Ion $Fe(CN)_6^{----}$, Ferricyankalium in drei Kaliumionen und das Ion $Fe(CN)_6^{---}$ usw. gespalten sind. Noch einfacher läßt sich der Nachweis, ob ein Metall als positives Ion vorhanden ist oder im negativen Ion steckt, durch

[1]) Richter, Z. f. physik. Chem. **80**, 449. 1912.

Beobachtung der Konzentrationsänderung erbringen, die während der Elektrolyse an einer unangreifbaren Anode eintritt. Da hier im allgemeinen kein Metall ausgeschieden wird, d. h. die komplexen negativen Ionen, wenn sie überhaupt entladen werden, ohne zu zerfallen unter Sauerstoffentwicklung auf das Wasser reagieren, so muß die Lösung an der Anode während der Elektrolyse sich an Metall anreichern, wenn das Metall im Anion steckt, sie muß verarmen, wenn es das Kation bildet. Genau genommen, sind neben den komplexen negativen Ionen immer, wenn auch mitunter äußerst wenig, positiv geladene Metallionen vorhanden; es kann also sehr wohl der Fall eintreten, daß an der Anode überhaupt keine Konzentrationsänderung in bezug auf Metallgehalt während der Elektrolyse eintritt, nämlich dann, wenn die Verbindung in geringem Grade komplex ist, und sich beide Einflüsse gerade kompensieren.

Auch zur Bestimmung der Konstitution von Salzen und Salzgemischen lassen sich die Überführungszahlen verwenden[1]), vielfach allerdings nur unter gleichzeitiger Heranziehung von Leitfähigkeitsmessungen[2]). $BaBr_2$ z. B. kann möglicherweise in zwei Stufen dissoziieren:

$$BaBr_2 \rightleftarrows BaBr^+ + Br^- \text{ und } BaBr^+ \rightleftarrows Ba^{++} + Br^-.$$

Nimmt man demgemäß in mäßig konzentrierten Lösungen die Existenz der intermediären komplexen Ionen $BaBr^+$ an, die dann bei weiterer Verdünnung zerfallen, so werden die Überführungszahlen, die man in verschieden konzentrierten Lösungen für das Baryum erhält, voneinander wesentlich verschieden sein, und zwar mit steigender Verdünnung abnehmen müssen, da dann ja immer weniger Brom in Gestalt von $BaBr^+$ zur Kathode geschleppt wird; dieses Mitschleppen von Brom hat eben eine Vergrößerung der Überführungszahl des Baryums, bzw. eine Verkleinerung der des Broms zur Folge. Tatsächlich wurde in Konzentrationen oberhalb $m = 0{,}02$ (s. S. 79) das Gegenteil gefunden, was darauf schließen läßt, daß in mäßig konzentrierten Lösungen eine Anlagerung von einem (oder mehreren) Mol von nicht dissoziiertem $BaBr_2$ an Br^- zu den komplexen Ionen $BaBr_3^-$, resp. $BaBr_4^{--}$ stattfindet, die dann bei weiterer Verdünnung zerfallen. Unterhalb dieser Konzentration trat jedoch ein kleines Minimum auf, wodurch auch die Existenz von $BaBr^+$ im Sinne obiger Ausführungen sehr wahrscheinlich wird.

---

[1]) A. A. Noyes, Z. f. physik. Chem. **36**, 63. 1901. Mc. Bain, Z. f. Elektroch. **11**, 216. 1905. C. Drucker, Z. f. Elektroch. **19**, 797. 1913.

[2]) Lorenz und Posen, Z. f. anorg. Chem. **95**, 340. 1916. Braley und Ball, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1770. 1920 und Phys. Ber. **1**, 1565. 1920.

Ähnliche Verhältnisse liegen vor bei Lösungen von $BaCl_2$, $ZnCl_2$ und auch wohl bei Lösungen von $CuCl_2$, $CuBr_2$ und $CoBr_2$, so daß hier ebenfalls eine Autokomplexbildung anzunehmen ist, wodurch auch die parallel laufenden Farbänderungen eine plausible Erklärung finden[1]). Die starken Löslichkeitserhöhungen von Bariumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure und von Chlorsilber in konzentrierter Salzsäure konnten gleichfalls auf die Bildung von komplexen Säuren zurückgeführt werden[2]).

Bei Erörterung der Leitfähigkeitsverhältnisse der Gase wurde darauf hingewiesen, daß elektrisch geladene Teilchen als Kondensationskerne wirken und, wenigstens bei höheren Drucken, zur Bildung von Molionen Veranlassung geben. Man kann nun fragen, ob nicht auch in Lösungen die Ionen des gelösten Stoffes mit dem Wasser zu Hydrationen zusammentreten. Hier sind es wiederum Überführungsversuche, die nach Nernst[3]) einen Aufschluß über die relative Hydratation der positiven und negativen Ionen geben können. Wandern die positiven Ionen mit einer anderen Anzahl von Wassermolekeln als die negativen, so wird im allgemeinen während der Elektrolyse Wasser von der einen zur anderen Elektrode übergeführt werden, und es wird sich die Konzentration eines indifferenten nicht wandernden gelösten Bestandteils, des sogenannten Indikators, an den beiden Elektroden ändern müssen.

Versuche von Buchböck[4]) und namentlich von Washburn[5]) mit 1,0—1,5 n Lösungen von HCl, KCl, NaCl, LiCl haben in der Tat ergeben, daß in allen Fällen bei Stromdurchgang eine Konzentrationserhöhung des zugesetzten Nichtelektrolyten (Rohrzucker, Raffinose, arsenige Säure)[6]) an der Anode und eine entsprechende Konzentrationsverminderung an der Kathode eintritt, so daß auf eine Wasserüberführung von der Anode zur Kathode zu schließen ist. Je nach der Anzahl von Wassermolekeln, die man dem Cl^- zuweist, erhält man aus den Messungen für die mit den einzelnen positiven Ionen verbundenen Wassermolekeln folgende Werte:

Cl^-	H^+	K^+	Na^+	Li^+
0	0,28	1,3	2,0	4,7
1	0,46	2,3	3,6	7,0
4	1,02	5,4	8,4	13,9
12	2,5	13,5	21,3	32,2

[1]) H. G. Denham, Z. f. physik. Chem. **65,** 641. 1909.
[2]) Riesenfeld und Feld, Z. f. Elektroch. **26,** 286. 1920.
[3]) Jahrb. d. Elektroch., **7,** 70. 1901.
[4]) Z. f. physik. Chem. **55,** 563. 1906.
[5]) Technology Quarterly XXI, Nr. 2 und 3. 1908. Z. f. physik. Chem. **66,** 513. 1909.
[6]) Nach Versuchen von A. Coehn (Z. f. Elektroch. **15,** 652. 1909) soll Rohrzucker unter dem Einfluß eines Potentialgefälles auch etwas wandern.

Innerhalb dieser Grenzen muß sich die Hydratation der einzelnen Ionen bewegen, denn mehr als 12 H_2O kann man dem Cl^- in den angewandten Lösungen nicht gut zuweisen. Auf Grund dieser Beobachtungen hat neuerdings Lenard[1]), unter Heranziehung gewisser Annahmen, eine Tabelle aufgestellt, in der er Zahlen für die wahrscheinliche Hydratation, sowie für die Radien einer größeren Anzahl von Ionen angibt. Mit einem H^+ sollen im Durchschnitt 1,4 Mol. H_2O, mit einem K^+ 7, mit einem Cl^- 6, mit einem Na^+ 12, mit einem Li^+ 19 verbunden sein.

Von Lobry de Bruyn[2]) liegen Versuche mit einer Lösung von Silbernitrat in wässerigem Methylalkohol vor. Er konnte keine Änderung der relativen Konzentrationen von Alkohol und Wasser an den Elektroden finden und somit weder eine Hydrat- noch Alkoholbildung der Ionen feststellen. Einen anderen Befund machten Morgan und Kanolt[3]) bei der Elektrolyse einer Lösung von Silbernitrat und Pyridin in Wasser; sie wiesen einen Pyridinverlust an der Anode nach, was auf eine Pyridinverbindung der Ag^+ oder eine Wasserverbindung der NO_3^- schließen läßt.

Es muß nun weiter hervorgehoben werden, daß die auf Seite 64 abgeleitete Gleichung $1 - n = \frac{l_K}{l_K + l_A}$ in allen Fällen, bei denen Hydratation vorhanden ist, nicht mehr Gültigkeit hat. Denn die nach Hittorf gemessene Überführungszahl ist nur dann der relativen Wanderungsgeschwindigkeit gleich zu setzen, wenn unter dem Einfluß des Stromes lediglich eine Wanderung der Ionen, aber keine direkte oder indirekte Überführung des Lösungsmittels stattfindet. An Stelle obiger einfacher Beziehung tritt vielmehr folgende neue:

$$\frac{l_K}{l_K + l_A} = 1 - n + x \cdot b.$$

Hier bedeutet x die durch 1 F von der Anode zur Kathode übergeführte Zahl von H_2O Molekeln und b das Verhältnis von Salz- zu Wassermolekeln in der ursprünglichen Lösung. $x \cdot b$ gibt uns also die Zahl an, um welche die „Hittorfsche Überführungszahl" zu klein gefunden ist infolge der von Anode zu Kathode übergeführten Wassermenge; sie ist gleich der Anzahl Salzmolekeln, welche in x bis zur Erreichung der ursprünglichen Konzentration der Lösung gelöst werden muß. Die relative Wanderungs-

[1]) Ann. d. Physik (4) **61**, 725. 1920.
[2]) Jahrb. d. Elektroch. **10**, 260. 1904.
[3]) Z. f. physik. Chem. **48**, 365. 1904.

geschwindigkeit können wir als „wahre Überführungszahl" bezeichnen.

Wird b sehr klein, d. h. die Verdünnung sehr groß, so wird $x \cdot b$ verschwindend klein, da x im allgemeinen keine zu großen Werte annehmen wird; Hittorfsche und wahre Überführungszahl werden demnach bei großer Verdünnung einander nahe gleich. Die Änderung der Hittorfschen Überführungszahl mit der Verdünnung kann also, was zu bemerken ist, außer mit Komplexbildung auch mit Hydratation zusammenhängen.

Obige Gleichung gestattet, aus den experimentell bestimmbaren wahren und Hittorfschen Überführungszahlen und der Kenntnis von b die Zahl x zu berechnen, die uns wiederum ein Maß für die relative Hydratation gibt. Auch erlaubt sie, aus den experimentell ermittelten Überführungszahlen bei zwei naheliegenden Konzentrationen, für die x als konstant angenommen werden kann, diese Größe zu eliminieren und die wahre Überführungszahl zu berechnen.

Diese Rechnungen können aber nur dann zu einem richtigen Resultate führen, wenn Komplikationen wie Komplexbildung usw. ausgeschlossen sind; sie werden also im allgemeinen nur für verdünntere Lösungen zulässig sein. Durch Heranziehung weiterer Annahmen haben Riesenfeld und Reinhold [1]) dann auch die Einzelwerte der Hydratation für Anionen und Kationen berechnet. Da ihnen noch erhebliche Unsicherheit anhaftet, so sei auf die Wiedergabe verzichtet und nur erwähnt, daß sie, mit Ausnahme von Wasserstoff, groß sind.

Die Deutungen Hittorfs, die damals auf starken Widerspruch stießen, haben sich späterhin, bis auf die zuletzt gegebene Einschränkung, als richtig bewährt. Auf anderem Wege, z. B. durch Gefrierpunktsbestimmungen, ließen sich seine Schlüsse bestätigen.

Interessant ist, daß es Stoffe gibt, sogenannte amphotere Elektrolyte [2]), die sich auf verschiedene Weise in Ionen spalten können; $Pb(OH)_2$ z. B. kann ein positives $PbOH^+$, bzw. Pb^{++} und ein, bzw. zwei negative OH^- liefern, oder auch ein negatives $PbO(OH)^-$, bzw. PbO_2^{--} und ein, bzw. zwei positive H^+. In reinem Wasser haben wir alle diese Ionen, je nach dem Dissoziationsgrad, in mehr oder weniger großer Menge nebeneinander;

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **66,** 672. 1909. Siehe auch Remy, Z. f. physik. Chem. **89,** 467 u. 529. 1915.

[2]) Bredig, Z. f. Elektroch. **6,** 33. 1899; Z. f. anorg. Chem. **34,** 202. 1903; Walker, Z. f. physik. Chem. **49,** 82. 1904; Holmberg, Z. f. physik. Chem. **62,** 726. 1908. Übersicht bei Lunden, Ahrensche Sammlung, Band **14,** 1908.

überwiegt die erste Spaltung, so reagiert die Lösung alkalisch, im anderen Falle sauer. Fügen wir eine starke Säure hinzu, so treten die meisten OH^- mit den hinzugefügten H^+ zu nicht dissoziiertem Wasser zusammen, eine weitere Spaltung des nicht dissoziierten, bzw. festen Hydroxyds in Pb^{++} und $2\,OH^-$ wird zur Herstellung des Gleichgewichts nötig, die OH^- werden wieder fortgefangen usw., und wir erhalten das Endergebnis, daß in einer sauren Lösung fast ausschließlich zweiwertige Bleiionen vorhanden sind, die dann ihrerseits teilweise mit den Säureanionen zu nicht dissoziiertem Salz oder auch zu komplexen Ionen zusammentreten können, wie beim Chlorbaryum ausgeführt ist.

Bei Zusatz von Alkali, d. h. von OH^-, werden hingegen die H^+ fortgefangen, und wir sehen ohne weiteres, daß in einer alkalischen Lösung die Konzentration der PbO_2^{--} vorherrschend sein wird.

Ähnlich verhalten sich die anderen Metallhydroxyde; bei den Alkalien findet praktisch ausschließlich die Spaltung in positives Metallion und OH^- statt.

In derartigen amphoteren Elektrolyten muß also in saurer Lösung das Metall als Kation zur Kathode, in alkalischer Lösung als Anion zur Anode wandern, was für Bleisalze auch experimentell dargetan ist. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß auch Kolloide mit oder gegen den Strom wandern können (siehe das Kapitel: Elektrische Endosmose), so daß das Vorhandensein eines Metalloxyds als Anion in einer alkalischen Lösung durch einen Überführungsversuch allein nicht immer einwandfrei nachgewiesen werden kann.

Vom theoretischen Standpunkt aus kann man sagen, daß in allen Fällen alle nur möglichen Ionen auch tatsächlich vorhanden sein müssen; in Betracht kommen für uns nur die, deren Existenz wir nachweisen können. Das Operieren mit nicht nachweisbaren Ionen ist nicht ohne Bedenken.

Eine besondere Art der amphoteren Elektrolyte bilden diejenigen, welche gleichzeitig von derselben Molekel H^+ und OH^- abspalten und dabei ein Zwitterion bilden können. Für das Glykokoll z. B. erscheint folgendes Gleichgewicht möglich:

$$HO\,H_3\,NCH_2\,CO\,OH \rightleftarrows {}^+H_3\,NCH_2\,COO^- + H^+ + OH^-.$$

Dieses Zwitterion wäre gleichzeitig positiv und negativ geladen, an der Wanderung nähme es natürlich nicht teil und verhielte sich dem elektrischen Strom gegenüber überhaupt wie eine elektrisch neutrale Molekel. Ein experimenteller Beweis für die Existenz solcher Zwitterionen liegt allerdings nicht vor. Es kann die Abspaltung von H^+ und OH^- auch in der Weise er-

folgen, daß die eine Molekel H^+, eine andere OH^- abspaltet, wobei dann der entsprechende Rest das zugehörige negative bzw. positive Ion bildet.

Erwähnt sei noch ein Versuch, den Hittorf in bezug auf die Elektrolyse gemischter Lösungen ausgeführt hat. Aus seinen Untersuchungen mit Chlorkalium und Jodkalium hatte sich ergeben, daß Chlor- und Jodion sehr nahe gleich schnell wandern. Wir werden nach unseren jetzigen Anschauungen von den freien Ionen von vornherein mit großer Sicherheit sagen können, daß in einer Lösung, die ein Gemisch von beiden Elektrolyten enthält, das Chlor- und das Jodion sich gleichmäßig an der Wanderung beteiligen, und demnach ihr Verhältnis vor und nach der Elektrolyse in allen Teilen der Flüssigkeit das gleiche bleibt, was auch tatsächlich gefunden wurde. Damals war die Frage sehr strittig. An der positiven Elektrode scheidet sich nämlich nur Jod sichtbar aus, kein Chlor; und da man die Erscheinungen der Leitung und der Zersetzung an den Elektroden nicht auseinander hielt, so glaubte man, daß möglicherweise nur das Jod, der leichter zersetzbare Bestandteil, die Leitung besorgte. Daß an der Elektrode nur Jod erscheint, ist eine Sache für sich und hat, wie gesagt, nichts mit den Vorgängen der Leitung zu tun; im Kapitel über Polarisation werden wir auf diese Angelegenheit zurückkommen.

Neuerdings hat man die Frage erörtert, ob die Stromlinien, d. h. die von einer zur anderen Elektrode wandernden Ionen, durch elektromagnetische Wirkung aus ihrer Bahn abgelenkt werden können. Der Versuch ergab ein negatives Resultat[1]).

Für schmelzflüssige Elektrolyte sind bisher wenige Überführungsversuche gemacht worden[2]).

Es ist naturgemäß, daß diese wichtigen Überführungserscheinungen auch in der Technik eine große Rolle spielen. Bei der in großem Maßstabe geübten Elektrolyse konzentrierter Lösungen der Chloralkalien in einem durch ein Diaphragma in zwei Teile geteilten Gefäß entsteht Alkali an der Kathode (Eisen) und Chlor an der Anode (Kohle oder geschmolzene Stücke aus oxydiertem Eisen, in besonderen Fällen Platin). Letzteres entweicht und wird aufgefangen, ersteres sammelt sich in der Kathodenabteilung an und nimmt auch an der Stromleitung teil, d. h. außer den Cl^- wandern auch OH^- nach der Anode. Dadurch wird natürlich die Stromausbeute an Alkali verschlechtert

---

[1]) Heilbrun, Drud. Ann. **15**, 988. 1904; Berndt, Physik. Z. **8**, 778. 1907.

[2]) Lorenz und Fausti, Z. f. Elektroch. **10**, 630. 1904; Lorenz und Ruckstuhl, Z. f. anorg. Chem. **52**, 41. 1907.

und sinkt um so mehr, je konzentrierter die Alkalilösung an der Kathode wird. Man läßt deswegen in der Praxis den Gehalt an Alkali nicht über 6 bis 8% steigen; ja vielfach begnügt man sich mit einem erheblich geringeren. Besonders betont sei, daß auch höhere Temperatur, die schon zur Verringerung des elektrischen Widerstandes der Lösung angewandt wird, die Ausbeute an Alkali begünstigt, da ja bei Elektrolyten mit einwertigen Ionen (siehe Seite 69) die Überführungszahl sich mit steigender Temperatur dem Werte 0,5 nähert.

Sehr überraschend erschien es zuerst, daß die Stromausbeute an Alkali bei der Elektrolyse einer Chlorkaliumlösung unter sonst gleichen Umständen etwa 10% größer war als bei Elektrolyse einer Chlornatriumlösung. Die Berücksichtigung der Überführungszahlen erklärte jedoch die Erscheinung. Die Überführungszahl des OH^- bei 18° in $^1/_1$ n Kalilauge ist 0,74, in $^1/_1$ n Natronlauge 0,825, oder mit anderen Worten: in Kalilösung wandert bei der Elektrolyse wegen der im Vergleich zu Na^+ größeren Wanderungsgeschwindigkeit des K^+ weniger OH^- nach der Anode herüber als in Natronlauge. Verbessern kann man die Stromausbeute durch Einleiten von Kohlensäure in die Kathodenlauge, wodurch an Stelle der schnell wandernden OH^- die erheblich langsamer wandernden CO_3^{--} treten. Zu berücksichtigen ist hierbei allerdings, daß das gewonnene Produkt, das Karbonat, im Verhältnis zum Hydrat minderwertig ist.

Das Verfahren von Hargreaves-Bird arbeitet ebenfalls mit einem Diaphragma, reduziert aber die Kathodenabteilung auf ein Minimum, indem es die gitterförmige Kathode auf der Diaphragmenoberfläche anordnet. Durch den elektrischen Strom wird die vermittelst hydrostatischen Druckes durch das Diaphragma gepreßte Salzlösung in Lauge verwandelt und durch Dampf (oder ein Gemisch von Dampf und Kohlensäure) fortgeschafft. Die gebildete Lauge soll nur wenige Prozente Salz enthalten und die Stromausbeute gut sein, da das an der Kathode gebildete Alkali dem Einfluß des Stromes schnell entzogen wird.

Wenn man einen Flüssigkeitsstrom mit derselben Geschwindigkeit, mit der die OH^- von der Kathode zur Anode wandern, von der Anode zur Kathode fließen läßt, so wird eine Überführung der OH^- offenbar verhindert. Wir brauchen also nur eine Salzlösung in passenden Apparaten, die ein Diaphragma nicht benötigen, dauernd von der Anode zur Kathode fließen zu lassen, um eine quantitative Stromausbeute an Alkali zu erhalten. Da aber die Wanderungsgeschwindigkeit der OH^- sehr bedeutend ist, so würde man von diesem Gesichtspunkt aus ebenfalls nur verdünnte Lauge mit

guter Stromausbeute darstellen können. Tatsächlich lassen sich jedoch 15%ige Alkalilaugen mit über 90% Stromausbeute gewinnen. Die Hauptursache der guten Ausbeute muß demnach eine andere sein, und zwar besteht sie darin, daß man an der Anode konzentrierte Salzlösung zufließen läßt. Die nach der Anode wandernden OH^- kommen aus an Cl^- ärmeren Schichten in solche, deren Reichtum an Cl^- immer größer wird, sie beteiligen sich demgemäß immer weniger an der Stromleitung und bleiben mehr und mehr zurück. Auf diesen Prinzipien beruht das sogenannte Glockenverfahren[1]).

Man erzielt nahezu quantitative Ausbeute an Alkali bei der Elektrolyse von Alkalichoridlösungen auch dadurch, daß man die OH^- gar nicht im Elektrolysiergefäß entstehen läßt; die Möglichkeit zu diesem Verfahren gibt die Anwendung von Quecksilberschichten als Kathoden. Unter dem Einfluß des Stromes entsteht Alkaliamalgam; man muß jetzt nur dafür sorgen, daß dieses stetig durch frisches Quecksilber ersetzt und sodann in einem zweiten mit Wasser, bzw. verdünnter Alkalilösung, gefüllten Gefäß in Quecksilber und Alkali zerlegt wird. Dieses sogenannte Quecksilberverfahren wird in verschiedenen Modifikationen ausgeführt[2]); es hat den Vorzug, hochkonzentrierte salzfreie Laugen zu liefern, die direkt im Betriebe verwendet werden können, während beim Glocken- und namentlich beim Diaphragmenverfahren das Eindampfen der Lauge und die Entfernung des Salzes der weiteren Verwendung vorausgehen müssen.

In manchen Fällen kann man die unerwünschten Folgen der Überführung in anderer Weise vermeiden. In den Farbenfabriken wird eine schwefelsaure Lösung von Chromsäure in großem Umfange zu Oxydationszwecken verwandt, wobei die Chromsäure in Chromsulfat übergeht. Die Chromsäure kann man nun elektrolytisch regenerieren, indem man die Chromsulfatlösung in die Anodenabteilung eines mit einem Diaphragma versehenen Gefäßes bringt, in die Kathodenabteilung gut leitende Schwefelsäure und elektrolysiert. Dabei wandern SO_4^{--} aus dem Kathodenraum in den Anodenraum und bewirken eine Anreicherung von Schwefelsäure an der Anode und eine Verarmung an der

---

[1]) Adolph, Z. f. Elektroch. **7**, 581. 1901; Steiner, Z. f. Elektroch. **10**, 317. 1904; D. R. P. 237 676 siehe Z. f. Elektroch. **18**, 115. 1912. Die von Billiter ausgearbeiteten Verfahren zur Alkalichloridelektrolyse sind beschrieben Z. f. Elektroch. **19**, 12. 1913 und Chem. Ztg. **43**, 809. 1919.

[2]) F. Glaser, Z. f. Elektroch. **8**, 552. 1902; Kettembeil-Carrier, Z. f. Elektroch. **10**, 561. 1904; Le Blanc-Cantoni, Z. f. Elektroch. **11**, 609. 1905.

Kathode. Bei einem solchen Verfahren müßte man also die überschüssige Schwefelsäure von Zeit zu Zeit durch Kalk ausfällen und die verdünnte, durch hinübergewandertes Chrom

Überführungszahlen der Anionen.

Bei mittlerer Temperatur (ca. 18°) in wässeriger Lösung von der Konzentration m g-Äqu./Liter oder der Verdünnung $v = 1/m$. Kleiner Druck bedeutet Unsicherheit der Angabe. In einzelnen Fällen, namentlich bei den mehrwertigen Ionen, sind die Grenzwerte bei $m = 0{,}01$ noch nicht erreicht; diese sind vielfach nicht völlig sichergestellt.

m =	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	3	5
K {Cl, Br, J}, NH_4Cl	0,506	0,507	0,507	0,508	0,509	0,513	0,514	0,515	0,515	0,516	—
NaCl	0,604	0,605	0,608	0,611	0,620	0,623	0,637	0,640	0,642	0,646	0,650
LiCl	0,670	0,670	0,684	0,688	0,700	0,73	0,739	0,741	0,745	0,752	0,763
KNO_3	—	—	—	0,497	0,496	0,492	0,487	0,482	0,479	—	—
$NaNO_3$	—	—	—	0,615	0,614	0,612	0,611	0,610	0,608	0,603	0,585
$AgNO_3$	0,529	0,529	0,528	0,528	0,527	0,519	0,501	0,487	0,476	—	—
$KC_2H_3O_2$	—	—	—	0,33	0,33	0,33	0,331	0,332	0,333	0,333	0,335
$NaC_2H_3O_2$	—	—	—	0,44	0,43	0,43	0,425	0,422	0,421	0,417	—
KOH	—	—	—	0,735	0,736	0,738	0,740	—	—	—	—
NaOH	—	—	0,81	0,82	0,82	0,82	0,825	—	—	—	—
LiOH	—	—	—	0,85	0,85	0,861	0,87	0,890	—	—	—
HCl	0,170	0,168	0,165	0,162	0,161	0,160	0,156	—	—	—	—
HNO_3	0,165	0,165	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2$ $BaCl_2$	0,550	0,550	0,560	0,580	0,592	0,611	0,640	0,650	0,657	—	—
$^1/_2$ $CaCl_2$	0,58	0,59	0,61	0,64	0,66	0,675	0,686	0,695	0,700	0,710	0,737
$^1/_2$ $MgCl_2$	—	—	0,63	0,66	0,68	0,69	0,709	0,718	0,729	0,747	0,776
$^1/_2$ $CdCl_2$	0,570	0,58	0,59	0,62	0,65	0,69	0,72	0,73	0,745	0,767	0,865
$^1/_2$ $NiCl_2$	0,606	0,606	0,614	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2$ $MnCl_2$	0,603	0,603	0,615	0,629	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2$ $BaBr_2$	0,548[1]	0,570	0,590	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2$ CdJ_2	0,558	0,560	0,560	0,683	0,840	1,003	1,12	1,18	1,22	—	—
$^1/_2$ $Ba(NO_3)_2$[2]	—	—	0,544	—	0,545	—	—	—	—	—	—
$^1/_2$ K_2CO_3	—	—	0,39	0,40	0,41	0,435	0,434	0,421	0,413	0,404	0,380
$^1/_2$ Na_2CO_3	—	—	0,52	0,53	0,53	0,54	0,548	0,546	0,542	0,530	—
$^1/_2$ K_2SO_4	0,506	—	—	—	0,505	—	0,50	—	—	—	—
$^1/_2$ Na_2SO_4	0,609	—	—	—	0,63	—	0,64	—	—	—	—
$^1/_2$ $CdSO_4$	0,613	0,616	0,622	0,631	0,651	0,677	0,706	—	0,746	—	—
$^1/_2$ $MgSO_4$	0,615	0,618	0,628	0,64	0,65	0,69	0,75	0,75	0,76	0,76	—
$^1/_2$ $CuSO_4$	—	0,625	0,625	0,626	0,643	0,672	0,696	0,714	0,720	—	—
$^1/_2$ H_2SO_4	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	1,175	—	—	0,192	0,203
v =	100	50	20	10	5	2	1	0,66	0,5	0,33	0,2

[1]) Bei größeren Verdüngungen steigt der Wert wieder an: bei $m = 0{,}0025$ ist 0,564 gefunden worden.
[2]) Bei 25°.

verunreinigte Schwefelsäure auf der Kathodenseite durch frische konzentrierte ersetzen. Diese Übelstände vermeidet man durch den Kunstgriff, daß man die schwefelsaure Chromsulfatlösung

nicht direkt an die Anode, sondern zuerst an die Kathode (anstatt reiner Schwefelsäure) bringt und so lange elektrolysiert, bis die entsprechende Anodenflüssigkeit genügend oxydiert ist. Letztere kommt direkt in die Fabrikation, geht dabei wieder in Chromsalz über und wird dann als neue Kathodenflüssigkeit benutzt, während die frühere Kathodenlauge jetzt Anodenlauge wird. Bei der zweiten Operation ist die Kathodenlauge anfangs reicher an Schwefelsäure als die Anodenlauge, beim Durchleiten des Stromes wandert jedoch der Überschuß der ersteren zur zweiten. Man erreicht also durch diese Anordnung des Kreisprozesses, indem die Lauge abwechselnd an die Kathode und Anode gebracht wird, daß nirgends eine Anhäufung von Schwefelsäure stattfindet und dieselbe Lauge in unveränderter Zusammensetzung und ohne irgendwelchen Substanzverlust beliebig lange als Sauerstoffüberträger dienen kann[1]).

Auch bei diesem Verfahren ist es möglich gewesen, das Diaphragma auszuschalten, indem man den Elektrolyten von der Kathode zur Anode in geeigneter Weise fließen läßt[2]).

Den Schluß dieses Kapitels mag eine übersichtliche Darstellung der Überführungszahlen der Ionen in den wichtigsten und bestuntersuchten Elektrolyten bilden. Sie ist in vorstehender Tabelle zu finden, die mit Hilfe der von Kohlrausch und Holborn in ihrem Buch, „Das Leitvermögen der Elektrolyte“ (2. Aufl. 1916) gegebenen Zahlen, sowie der von Drucker (l. c.), Noyes, Jahn, Tower (Z. f. physik. Chem. **36,** 63. 1901; **37,** 673. 1910; **58,** 641. 1907; J. Am. Chem. Soc. **26,** 1039. 1904) und anderen Forschern ermittelten Werte zusammengestellt ist. Noyes und Falk (J. Am. Chem. Soc. **33,** 1436. 1911) geben eine Tabelle mit etwas anderen Zahlen. Man kann nämlich über die Bewertung und Benutzung der vorliegenden Messungen verschiedener Meinung sein.

V.

Die Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Spezifische und äquivalente Leitfähigkeit. Den Begriff des Widerstandes bei Leitern erster Klasse haben wir bereits kennen gelernt. Der Widerstand eines solchen ist einmal abhängig von der Natur des Stoffes, sodann von seiner Gestalt und von der Temperatur. Nennen wir den Widerstand, den ein Zylinder

---

[1]) Le Blanc, Z. f. Elektroch. **7,** 290. 1900.
[2]) Le Blanc, Z. f. Elektroch. **14,** 12. 1908.

eines bestimmten Stoffes von 1 *qcm* Grundfläche und 1 *cm* Höhe hat, $\frac{1}{\varkappa}$, so ist der Widerstand eines beliebigen gleichförmigen Stückes dieses Stoffes bei derselben Temperatur $= \frac{1}{\varkappa}\frac{l}{f}$, wo l die Länge in Zentimetern und f den Querschnitt in Quadratzentimetern bezeichnet. Der Faktor $\frac{1}{\varkappa}$ stellt den spezifischen Leitungswiderstand des Stoffes dar; er ist nur noch abhängig von der Temperatur.

Die Einheit des Widerstandes ist das Ohm; es ist dies ja der Widerstand eines Leiterstückes, das bei einer Stromstärke von 1 Ampere zwischen seinen Enden einen Abfall der elektromotorischen Kraft von 1 Volt veranlaßt. Ein Körper, der in der Form eines Zylinders von 1 *qcm* Grundfläche und 1 *cm* Höhe den Widerstand 1 Ohm hat, bildet also die Einheit des Widerstandes, und für ihn gilt $\frac{1}{\varkappa} = 1$. Praktisch wird 1 Ohm dargestellt durch den Widerstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eises, deren Länge bei durchweg gleichem, 1 *qmm* starkem Querschnitt 106,3 *cm* und deren Masse 14,4521 *g* beträgt.

Früher war als Einheit der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 *m* Länge und 1 *qmm* Querschnitt bei 0° in Gebrauch (Siemens- oder Quecksilbereinheit). Die alte Einheit steht also zur neuen im Verhältnis von 1 : 1,063; um die mit Hilfe der alten Einheit erhaltenen Maßzahlen auf die neue Einheit umzurechnen, hat man demnach mit 1,063 zu dividieren. Im folgenden soll stets das Ohm als Widerstandseinheit benutzt werden.

Je größer der Widerstand, desto geringer die Leitfähigkeit, und umgekehrt. Widerstand und Leitfähigkeit sind reziproke Größen:

$$W = \frac{1}{L}.$$

Bei Flüssigkeiten spricht man meistens von Leitfähigkeiten, und wir werden dies fortan auch tun. Man wird nun a priori bei Leitern zweiter Klasse ganz wie bei Leitern erster Klasse als spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ die in reziproken Ohm ausgedrückte Leitfähigkeit betrachten können, die ein Flüssigkeitszylinder von 1 *qcm* Grundfläche und 1 *cm* Höhe hat, und als Einheit das Leitvermögen einer Flüssigkeit, die in der Form eines Zylinders von 1 *qcm* Grundfläche und 1 *cm* Höhe den

Widerstand 1 Ohm besitzt; für diese Flüssigkeit ist dann $\varkappa = 1$. Für Flüssigkeiten gilt, ebenso wie für Metalle, das Gesetz, daß die Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur proportional f (dem Querschnitt der Flüssigkeit) und umgekehrt proportional l (der Länge der Flüssigkeitssäule) ist.

Speziell für Lösungen, mit denen wir es hauptsächlich zu tun haben werden, hat sich jedoch der Begriff der spezifischen Leitfähigkeit als ungeeignet erwiesen, um numerische Beziehungen zu erhalten. Bei ihnen hängt die Leitfähigkeit (nahezu) ausschließlich von dem gelösten Stoff ab, und man vergleicht deshalb zweckmäßig die Leitfähigkeit solcher Lösungen, die zwischen zwei 1 *cm* voneinander entfernten parallelen Elektroden 1 Grammäquivalent gelöst enthalten. Man nennt diese Leitfähigkeit die äquivalente Leitfähigkeit.

Ist η die Äquivalentkonzentration einer Lösung, d. h. die Konzentration gemessen nach Grammäquivalenten des gelösten Körpers in 1 *ccm* der Lösung, $\varphi = \frac{1}{\eta}$ die Verdünnung in *ccm/g*-Äquivalente, so ist die äquivalente Leitfähigkeit

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta} = \varkappa \varphi.$$

Man kommt zu diesem Wert durch folgende Überlegung. Denken wir uns die schon erwähnten beiden parallelen unangreifbaren Elektroden mit genau 1 *cm* Abstand, etwa zwei gegenüberstehende Wände eines Gefäßes, und bringen wir zwischen sie 1 *ccm* einer Lösung, die 1 Grammäquivalent in 1 *ccm* enthält, also einer Lösung, für die $\varphi = 1$ ist, so ist der Querschnitt der Lösung rechtwinklig zur Stromrichtung gleich 1 *qcm*, ihre Leitfähigkeit ist die äquivalente Leitfähigkeit Λ, und sie ist in diesem Falle gleich der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$. Haben wir jedoch eine Lösung, die 1 Grammäquivalent in 1000 *ccm* enthält, für die also $\varphi = 1000$ ist, so müssen wir, um wieder 1 Grammäquivalent des gelösten Stoffes zwischen den Elektroden zu haben, 1000 *ccm* dazwischen bringen. Diese äquivalente Leitfähigkeit Λ' ist dann 1000 mal so groß, als die zugehörige spezifische $\varkappa'$: $\Lambda' = \varphi \varkappa' = \frac{\varkappa'}{\eta}$. Die spezifischen Leitfähigkeiten ändern sich natürlich für die Lösung eines und desselben Elektrolyten mit der Konzentration, desgleichen die äquivalenten.

In der Tabelle auf Seite 84 sind die äquivalenten Leitfähigkeiten für einige Salze, Säuren und Basen bei verschiedenen Verdünnungen in wässeriger Lösung, auf die wir uns zunächst bei

unseren Erörterungen beschränken wollen, aufgeführt; dieselben sind dem Buche „Das Leitvermögen der Elektrolyte" von Kohlrausch und Holborn, 2. Aufl. 1916 entnommen.

Allgemeine Gesetzmäßigkeiten. Echte Säuren und Pseudosäuren. Durch die bahnbrechenden Arbeiten von Kohlrausch wurde zuerst ein klarer Einblick in die Leitfähigkeitsverhältnisse der Elektrolyte ermöglicht; an seine Arbeiten schließen sich dann später die von Arrhenius, Ostwald und zahlreichen anderen Forschern an. Aus ihnen ergibt sich, daß die äquivalente Leitfähigkeit der verschiedenen Elektrolyte mit steigender Verdünnung ausnahmslos zunimmt, und ferner, daß oftmals bei großer Verdünnung ein Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit existiert. Ist dieser Grenzwert erreicht, dann gilt das Gesetz von Kohlrausch[1]): Die äquivalente Leitfähigkeit eines in zwei Ionen gespaltenen Elektrolyten ist gleich der Summe zweier Einzelwerte, von denen der eine dem Anion, der andere dem Kation zukommt. Mit anderen Worten: die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist eine „additive" Eigenschaft, sie ist einfach gleich der Summe der Leitfähigkeiten seiner Ionen.

Man kann dieses Gesetz auffinden, indem man nachstehendes Schema bildet[2]):

	K	Na	Tl	Li
Cl	130,1	109,0	131,5	98,9
NO_3	126,3	105,2	127,7	95,1
F	111,2	90,1	112,6	—
JO_3	98,5	77,4	—	67,3

Die Differenzen zweier entsprechender Glieder in den vertikalen Reihen sowohl als in den horizontalen sind nahezu gleich. Es kann diese Beziehung nur eintreten, wenn die Werte sich als Summe zweier voneinander unabhängiger Konstanten darstellen. Wir kennen eine ganze Reihe Eigenschaften von elektrolytisch leitenden, verdünnten wässerigen Lösungen, die sich aus den den einzelnen Bestandteilen des Elektrolyten zukommenden Werten summatorisch zusammensetzen. Ostwald hat ihnen den Namen additive Eigenschaften gegeben.

Auf Grund der Dissoziationstheorie können wir uns über diese experimentellen Gesetzmäßigkeiten leicht Rechenschaft geben. Die Leitung der Elektrizität durch eine Lösung besteht

---

[1]) Wied. Ann. **6**, 1. 1879; **26**, 213. 1885; Erläuterungen zu dem Gesetz gibt Palmaer, Z. f. Elektroch. **12**, 509. 1906.

[2]) $t = 18°$. Die Zahlen bedeuten die äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung.

Äquivalent-Leitvermögen bei 18°.

$m = 1000\,\eta$ g-Äquival. / Liter	KCl	NaCl	KNO_3	$AgNO_3$	$^1/_2CuSO_4$	$^1/_2H_2SO_4$	HCl	CH_3COOH	KOH	NH_3	v Liter / g-Äquival.
0,0001	129,1	108,1	125,5	115,0	110,0	—	—	107	—	(66)	10000
0,0002	128,8	107,8	125,2	114,6	107,9	—	—	80	—	53	5000
0,0005	128,1	107,2	124,4	113,9	103,5	(368)	—	57	—	38,0	2000
0,001	127,3	106,5	123,6	113,2	98,5	361	(377)	41	(234)	28,0	1000
0,002	126,3	105,6	122,6	112,1	91,9	351	376	30,2	(233)	20,6	500
0,005	124,4	103,8	120,5	110,0	81,0	330	373	20,0	230	13,2	200
0,01	122,4	102,0	118,2	107,8	71,7	308	370	14,3	228	9,6	100
0,02	120,0	99,6	115,2	—	62,4	286	367	10,4	225	7,1	50
0,05	115,8	95,7	109,9	99,5	51,2	253	360	6,48	219	4,6	20
0,1	112,0	92,0	104,8	94,3	43,9	225	351	4,60	213	3,3	10
0,2	108,0	87,7	98,7	88,1	37,7	214	342	3,24	206	2,30	5
0,5	102,4	80,9	89,2	77,8	—	205	327	2,01	197	1,35	2
1	98,3	74,3	80,5	67,8	25,8	198	301	1,32	184	0,89	1
2	92,6	64,8	69,4	55,8	—	183,0	254	0,80	160,8	0,532	0,5
3	88,3	56,5	(61,3)	48,1	—	166,8	215,0	0,54	140,6	0,364	0,33
5	—	42,7	—	37,8	—	135,0	152,2	0,285	105,8	0,202	0,2

Eine Gleichung, welche mit ziemlicher Annäherung das Äquivalent-Leitvermögen für konzentrierte wässerige Lösungen zu berechnen gestattet, findet man Z. f. Elektroch. **13**, 327. 1907.

in der Bewegung der einzelnen Ionen. Haben wir in einem Stromkreis eine Lösung mit x Ionen, und gehen in ihr 100 Ionen in der Zeiteinheit durch den Querschnitt, so werden bei der Anzahl $2x$ unter sonst gleichbleibenden Umständen 200 Ionen durch den Querschnitt gehen, d. h. die Leitfähigkeit wird doppelt so groß sein.

Denken wir uns wieder das kurz zuvor erwähnte Gefäß, dessen zwei gegenüberstehende, 1 *cm* entfernte Seiten die Elektroden seien, und bringen wir dahinein ein Grammäquivalent eines binären Elektrolyten, so ist die Leitfähigkeit, die wir beim Hindurchleiten eines Stromes beobachten, die „äquivalente Leitfähigkeit", das zur Lösung gebrauchte Wasser mag ein Volum haben, welches es wolle; denn stets befindet sich ja ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes zwischen den unangreifbaren Elektroden. Wenn sich gleichzeitig zwei Grammäquivalente Ionen zwischen den Elektroden befinden, d. h. wenn der Elektrolyt vollkommen dissoziiert ist, so ist der Wert der äquivalenten Leitfähigkeit stets derselbe, unabhängig von der Verdünnung, weil stets die gleiche Anzahl von Ionen für die Leitung zur Verfügung steht, und nur durch diese die Leitung bewirkt wird. Die Größe der Elektrodenfläche spielt für die Leitfähigkeit der Lösung gar keine Rolle, vorausgesetzt natürlich, daß die Vergrößerung nicht die Anzahl der zwischen den Elektroden befindlichen Ionen vermehrt, oder die Verkleinerung der Fläche sie vermindert, was in unserem Beispiel nicht der Fall ist. So können wir uns die Tatsache veranschaulichen, daß bei großer Verdünnung viele Elektrolyte einen Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit erreichen, der bei weiterer Verdünnung konstant bleibt. Weiterhin ist leicht zu verstehen, daß bei konzentrierteren oder, allgemeiner gesagt, bei nicht ganz dissoziierten Lösungen die äquivalente Leitfähigkeit kleiner ist; hier sind noch nicht alle Molekeln dissoziiert, demgemäß weniger Ionen zur Leitung bereit. Mit steigender Verdünnung nimmt der Dissoziationsgrad und demgemäß die äquivalente Leitfähigkeit zu, bis bei vollkommener Dissoziation der soeben besprochene Grenzwert erreicht wird.

Gerade in diesem Fall können wir den Vorzug der neueren Anschauung vor der von Clausius deutlich erkennen. Nach letzterer soll die Leitfähigkeit von der Häufigkeit der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekeln abhängen. Man müßte danach erwarten, daß, je konzentrierter die Lösung, desto größer die äquivalente Leitfähigkeit wird, weil die Molekeln dann augenscheinlich öfter aufeinander einwirken können; hiermit steht die Erfahrung in Widerspruch.

Die Leitfähigkeit einer Lösung ist jedoch außer von der Anzahl der zwischen den Elektroden befindlichen Ionen auch ab-

hängig von der Summe ihrer Wanderungsgeschwindigkeiten. Betrachten wir verdünnte äquivalente Lösungen von binären Neutralsalzen oder starken Säuren und Basen, die, da sie praktisch völlig dissoziiert sind, die gleiche Anzahl von Ionen enthalten, so verhalten sich ihre äquivalenten Leitfähigkeiten wie die Summen der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiderseitigen Ionen. Da die Ionen frei beweglich sind, so sind die einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten konstante, von der Natur der anderen in der Lösung vorhandenen Ionen unabhängige Größen; und wir können schreiben $\Lambda = K\,(l_K + l_A)$, wenn K den Proportionalitätsfaktor, der von den gewählten Einheiten abhängig ist, l_K und l_A die bereits früher (S. 63) eingeführten Wanderungsgeschwindigkeiten der Grammäquivalente positiver und negativer Ionen darstellen; dies ist ein Ausdruck für das Kohlrauschsche Gesetz. Dieselbe Gleichung gilt, wie ausdrücklich bemerkt sei, unabhängig von der Wertigkeit des Anions und des Kations, sofern natürlich wirklich nur zwei Ionenarten vorhanden sind.

Die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten ist uns somit durch den Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit gegeben. Die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten kennen wir schon aus den Hittorfschen Untersuchungen, folglich können wir die Einzelwerte berechnen:

$$K\,(l_K + l_A) = \Lambda$$

$$\frac{l_A}{l_K + l_A} = n\,^{1})$$

$$l_A\,K = n\,\Lambda$$

$$l_K\,K = (1 - n)\,\Lambda.$$

Setzen wir den Proportionalitätsfaktor gleich 1, d. h. drücken wir die Wanderungsgeschwindigkeiten in Leitfähigkeitseinheiten aus, so folgt

$$l_A = n\,\Lambda;\; l_K = (1 - n)\,\Lambda.$$

Ist einmal ein Einzelwert bestimmt, so können alle anderen sowohl aus den Überführungszahlen, als auch aus den Endleitfähigkeiten, insofern diese experimentell bestimmbar sind, abgeleitet werden. Andererseits bietet die Übereinstimmung dieser aus beiden Reihen abgeleiteten Werte die Gewähr, daß unsere Vorstellungen zweckentsprechend sind. Von Kohlrausch

---

[1]) Da wohl alle Ionen mehr oder weniger hydratisiert sind, nur für große Verdünnungen gültig, siehe S. 73.

sind diese Rechnungen und Vergleiche angestellt worden und haben den Erwartungen entsprochen.

Ein Beispiel sei zur Erläuterung gegeben:

Für KCl wurde als Wert für die äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung durch Extrapolation 130,1 gefunden. Bei den Überführungsversuchen ergab sich für die verdünntesten Lösungen $n = 0{,}503$, $1 - n = 0{,}497$, woraus sich $l_A = 65{,}5$ und $l_K = 64{,}6$ berechnet.

Für NaCl wurde als entsprechender Leitfähigkeitswert 109,0 bestimmt, woraus sich für $l_K = 43{,}5$ ergibt, da l_A ja oben gleich 65,5 gefunden wurde. Bei den Überführungsmessungen war n zu 0,602 und $1 - n$ zu 0,398 ermittelt worden; mit Hilfe dieses Wertes und des Wertes 65,5 für l_A finden wir für l_K 43,1, in befriedigender Übereinstimmung mit dem ersten Wert.

Aus dem Buche „Das Leitvermögen der Elektrolyte" von Kohlrausch und Holborn, 2. Aufl., 1916 entnehme ich unter Hinzufügung einiger Werte folgende Zahlen für die Wanderungsgeschwindigkeiten oder Ionenbeweglichkeiten l_K und l_A (bei unendlicher Verdünnung; $t = 18°$) [1]):

$K^+ = 64{,}6$, $Na^+ = 43{,}5$, $Li^+ = 33{,}4$, $Rb^+ = 67{,}5$ $Cs^+ = 68$, $NH_4^+ = 64$, $Tl^+ = 66{,}0$, $Ag^+ = 54{,}3$, $H^+ = 315$, $F^- = 46{,}6$, $Cl^- = 65{,}5$, $Br^- = 67{,}6$, $J^- = 66{,}5$, $SCN^- = 56{,}6$, $ClO_3^- = 55{,}0$, $BrO_3^- = 46$, $JO_3^- = 33{,}9$, $ClO_4^- = 64$, $JO_4^- = 48$, $NO_3^- = 61{,}7$, $MnO_4^- = 53{,}4$, $OH^- = 174$, $CHO_2^- = 47$, $C_2H_3O_2^- = 35$, $C_3H_5O_2^- = 31$, $C_4H_7O_2^- = 28$, $C_5H_9O_2^- = 26$, $C_6H_{11}O_2^- = 24$, $^1/_2\,Ba^{++} = 55$, $^1/_2\,Sr^{++} = 51$, $^1/_2\,Ca^{++} = 51$, $^1/_2\,Mg^{++} = 45$, $^1/_2\,Zn^{++} = 46$, $^1/_2\,Cd^{++} = 46$, $^1/_2\,Cu^{++} = 46$, $^1/_2\,Pb^{++} = 61$, $^1/_2 Fe^{++} = 46$, $^1/_3 Fe^{+++} = 43$, $^1/_2\,SO_4^{--} = 68{,}3$, $^1/_2\,(COO)_2^{--} = 63$, $^1/_2\,CrO_4^{--} = 72$, $^1/_2\,CO_3^{--} = 60$.

Weitere Zahlen stehen in dem Abschnitt „Wanderungsgeschwindigkeiten einzelner Ionen". Für andere Temperaturen kann man sie mit Hilfe der Temperaturkoeffizienten (siehe diesen Abschnitt) berechnen.

Die große Beweglichkeit von H^+ und OH^- hängt wohl damit zusammen, daß diese Ionen sehr wenig hydratisiert sind. Ein Wasserstoffatom, das sein Elektron verloren hat, besteht ja lediglich aus einem Massenpunkt und nimmt insofern eine Sonderstellung ein. Daß mit wachsender Anlagerung das Volum und da-

---

[1]) Der Wert für Fe^{++} ist einer Arbeit von Stepniczka-Marinkovic, der von Fe^{+++} einer Arbeit von Hopfgartner entnommen. Wien. Monatsh. **36,** 751 bzw. 831. 1915. Die Beweglichkeiten einer größeren Anzahl von Schwefelsauerstoffionen findet man bei Jellinek, Z. f. physik. Chem. **76,** 257. 1911.

mit die Reibung wächst und die Beweglichkeit sich verringert, zeigt ein Vergleich der Beweglichkeiten von K^+, Na^+, Li^+ mit der Tabelle auf S. 72, wonach die Hydratation in der genannten Reihenfolge stark ansteigt. Infolge dieses Umstandes weist das Ion mit dem kleinsten Atomgewicht, dem man das kleinste Volum zuzuweisen versucht ist, dennoch die geringste Beweglichkeit auf. Aus der Tabelle ist auch ersichtlich, daß H^+ verhältnismäßig wenig Wasser überführt, also im Sinne einer Hydratbildung wenig hydratisiert ist. Nach einer anderen, von Danneel[1]) geäußerten Auffassung geht die Wanderung von H^+ und OH^- nicht in der gleichen Weise wie bei den anderen Ionen vor sich, sondern in der Art wie Grotthuss sich die Leitung vorstellte (S. 46). Beim Zusammenstoß z. B. eines H^+ mit einer H_2O-Molekel (die allerdings in der Hauptsache in Form von Komplexen auftritt) lagert sich ersteres an der zur Anode hingewandten Seite an, und gleichzeitig spaltet sich das an der der Kathode zugewandten Seite befindliche H-Atom als Ion ab und übernimmt den weiteren Elektrizitätstransport. Auf diese Weise wird dem Elektrizitätstransport durch Massenbewegung ein Teil des Weges erspart, und es resultiert scheinbar die beobachtete hohe Wanderungsgeschwindigkeit für das Ion. Im Anschluß an diese Auffassung sollte man dann erwarten, daß auch Lösungen von Salzen in anderen Lösungsmitteln, die dasselbe Anion oder Kation wie das Lösungsmittel zu bilden imstande sind, wie Pyridoniumsalze in Pyridin, Formiate in Ameisensäure, Azetate in Essigsäure, Alkoholate in Alkohol usw., eine abnorm hohe Leitfähigkeit gegenüber anderen Salzen zeigen, die kein Ion mit dem Lösungsmittel gemeinsam haben. Diese Erwartung wird aber, wie Walden[2]) neuerdings betont, entgegen früheren Annahmen durch die Tatsachen nicht bestätigt; höchstens in einzelnen Fällen können Ausnahmen vorliegen.

Die Leitfähigkeit bei großer Verdünnung Λ ist $= l_K + l_A$. Sind nicht alle Molekeln in Ionen gespalten, sondern nur etwa die Hälfte, so wird, da die Leitung proportional der Anzahl der Ionen geschieht, die Leitfähigkeit nur halb so groß sein, und wir können schreiben: $\Lambda' = \frac{\Lambda}{2} = \frac{1}{2}(l_K + l_A)$.

Hierbei ist stillschweigend die Voraussetzung gemacht, daß die elektrolytische Reibung der einzelnen Ionen, d. h. der Widerstand, den sie bei der Bewegung durch die anderen gelösten Teilchen und durch das Lösungsmittel erfahren, in den verdünnten

[1]) Z. f. Elektroch. **11**, 249. 1905.
[2]) Z. f. Elektroch. **26**, 72. 1920.

Lösungen, für die allein die Entwicklungen gelten, unabhängig von der Konzentration ist.

Solange der Elektrolyt nur zwei Arten von Ionen liefert, gilt, unabhängig von der Wertigkeit des einzelnen Ions, allgemein $\Lambda\varphi = \gamma\,(l_K + l_A)$, wobei $\Lambda\varphi$ die „äquivalente Leitfähigkeit" bedeutet, die einem Elektrolyten zukommt, wenn ein Grammäquivalent im Volum φ *ccm* gelöst ist, und γ den Teil des Äquivalents vorstellt, der in Ionen gespalten ist, d. h. den Dissoziationsgrad. Den Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit wollen wir mit Λ_∞ bezeichnen und haben nun

$$\Lambda_\infty = l_K + l_A;\ \Lambda\varphi = \gamma\,(l_K + l_A)$$

$$\gamma = \frac{\Lambda\varphi}{\Lambda_\infty}.$$

„Der Dissoziationsgrad einer Lösung ist gleich dem Verhältnis der äquivalenten Leitfähigkeit dieser Lösung zu dem Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit."

Wir haben schon früher gesehen (Seite 56), daß Arrhenius diesen Schluß gezogen hat, und daß der aus Leitfähigkeitsbestimmungen berechnete Dissoziationsgrad mit dem, den die Gefrierpunktbestimmungen ergeben, befriedigend übereinstimmt. Über den Grad der Übereinstimmung geben sehr sorgfältige von A. A. Noyes[1]) ausgeführte Versuche Aufschluß: Zwischen den Grenzen von $^1/_{200}$ und $^1/_4$ n betragen für die Salze NaCl, KCl, Na_2SO_4, K_2SO_4, $BaCl_2$ die Abweichungen nicht mehr als 2 oder 3%. Es sei bereits an dieser Stelle erwähnt, daß für KCl und NaCl in den Konzentrationsgrenzen $^1/_{600}$ und $^1/_{20}$ n auch die experimentell bestimmten Werte der EK der Konzentrationsketten (siehe das betreffende Kapitel) auf ca. 1% mit denen übereinstimmen, welche mit Hilfe von γ aus den Leitfähigkeitsversuchen berechnet worden sind.

Vorstehende Überlegungen sind ohne Rücksicht auf eine etwaige Hydratation angestellt worden. Sie sind aber auch mit Annahme einer solchen verträglich und lassen demnach in dieser Richtung keinen Entscheid zu (siehe auch Seite 93).

Die Bestimmung des Dissoziationsgrades verschiedener Stoffe hat sich zu einer wichtigen Aufgabe gestaltet[2]). Durch die Untersuchungen von Ostwald war dargetan worden, daß die Reihen-

---

[1]) Technology Quarterly **17,** Nr. 4. Dezember 1904.

[2]) Eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden zur Ermittlung des Dissoziationsgrades findet man bei Drucker, Anomalie der starken Elektrolyte. Stuttgart, Ferd. Enke. 1905. Siehe auch Salm, Z. f. physik. Chem. **63,** 83. 1908.

folge, in der die Säuren auf die Verseifung von Methylazetat oder die Inversion von Rohrzucker usw. beschleunigend einwirken, mit der übereinstimmt, in der sie die Konkurrenz um eine Basis bestehen; letztere konnte aus thermochemischen und volumchemischen Messungen erschlossen werden. Man hatte somit ein Maß für die „Affinität" oder „Stärke" einer Säure (und auch Basis) gewonnen. Arrhenius prüfte weiterhin, ob vielleicht auch ein Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und chemischer Reaktionsfähigkeit stattfindet, und es ergab sich in der Tat, daß der Dissoziationsgrad mit der chemischen Reaktionsfähigkeit in enger Beziehung steht.

Nehmen wir zwei Säurelösungen mit je einem Grammäquivalent in einem Liter, so wird, vorausgesetzt, daß ihr Dissoziationsgrad verschieden ist, auch ihre „Stärke" verschieden sein. Verdünnen wir beide Lösungen mehr und mehr, so ändert sich bei beiden der Dissoziationsgrad, jedoch in verschiedenem Maße, und bei sehr großer Verdünnung, wenn beide Säuren vollständig in Ionen gespalten sind, ist die Stärke beider gleich. Die relative Stärke der Säuren und Basen ändert sich danach mit der Konzentration, was schon Ostwald vor Aufstellung der Dissoziationstheorie gefunden hatte.

Neuerdings ist Hantzsch[1]) durch experimentelle Arbeiten über die Lichtabsorption von Sauerstoffsäuren sowie ihrer Salze und Ester in verschiedenen Lösungsmitteln, bzw. in reinem Zustande, zu der Erkenntnis gelangt, daß die Ionisation ein für das untersuchte Wellenlängengebiet (sichtbare und ultraviolette Strahlen) optisch indifferenter Vorgang ist: d. h. daß z. B. undissoziierte Salze und ihre Ionen dasselbe Absorptionsspektrum zeigen. Salze und Ester derselben Säure wurden stets optisch verschieden gefunden, die Säuren selbst je nach ihrer Natur und der des Lösungsmittels entweder zwischen beiden stehend oder auch in manchen Fällen mit Salz oder Ester identisch. Die optische Verschiedenheit beruht auf einer chemischen Konstitutionsverschiedenheit; dementsprechend sind diejenigen Säuren, die mit den Estern optisch identisch sind, esterähnlich konstituiert und enthalten also als Hydroxylverbindungen im Sinne der üblichen Strukturformeln das H-Atom an ein einziges Sauerstoffatom gebunden. Die anderen, mit ihren Salzen und Ionen optisch identischen Säuren enthalten das Wasserstoffatom ebenso wie die Metallatome in den Salzen an (mindestens) zwei Sauerstoffatome gebunden. Erstere Säuren sind gar keine echten, sondern „Pseudosäuren" und nicht imstande Wasserstoffionen

[1]) Z. f. Elektroch. **24**, 201. 1918.

abzuspalten; das können sie nur, wenn sie in den Zustand der letzteren, der echten Säuren, übergehen. Nur in diesen ist der Wasserstoff ionisierbar oder ionogen gebunden. Im Sinne der Wernerschen Koordinationstheorie befinden sich die ionisierbaren Wasserstoffatome in zweiter Sphäre vom Zentralatom. Schematisch lassen sich die Verhältnisse folgendermaßen wiedergeben:

Optisch und konstitutiv gleich

Ester $X\begin{matrix}=O\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$ | Pseudosäuren $X\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix}$

Nicht-Elektrolyte, Hydroxylformen.

Optisch und konstitutiv gleich

Echte Säuren $X\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}\Big\}H$ | Salze $X\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}\Big\}Me$

Elektrolyte, Komplexformen.

Zwischen Pdeudosäuren ($XO \cdot OH$) und echten Säuren ($XO_2 : H$) besteht ein Gleichgewichtszustand: $XO \cdot OH \rightleftarrows XO_2 : H$, der je nach der Natur der Lösungsmittel und der spezifischen Natur der Säuren wechselt, entsprechend dem vorhin angegebenen Befund über die Absorptionsspektren; ein Teil der echten Säure ist in die zugehörigen Ionen gespalten, welcher Vorgang jedoch, wie schon gesagt, optisch nicht erkennbar ist.

Von besonderem Interesse ist nun die Beobachtung, daß diese aus optischen Erscheinungen abgeleitete Unterscheidung zwischen Pseudosäuren und echten Säuren sich auch chemisch zu erkennen gibt, insbesondere bei der Stickstoffabspaltung aus Diazoessigester durch Säuren: $COOC_2H_5CHN_2 + HX \longrightarrow COOC_2H_5CH_2X + N_2$. Diese Reaktion tritt mit Pseudosäuren nicht ein, sondern nur mit echten Säuren, und zwar wirken letztere sowohl im undissoziierten Zustande wie im dissoziierten. Ob die Wirkung bei vergleichbaren Konzentrationen in diesen beiden Zuständen auch quantitativ gleich ist, läßt sich zur Zeit noch nicht sagen; jedenfalls ist unter diesen Umständen keine Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und chemischer Reaktionsfähigkeit zu erwarten.

Den chemischen Vorgang bei der Ionisation sieht Hantzsch in der Vereinigung des abgespaltenen H^+ mit einer Molekel H_2O zu dem Hydroxoniumion OH_3^+, also in einer „Salzbildung", ähnlich wie sich das H^+ an NH_3 zu NH^+_4 angliedert. Allerdings zeigen die Oxoniumsalzlösungen einen sauren Charakter; diese Ausnahmestellung sucht Hantzsch durch die Annahme der Anlagerung mehrerer Wassermolekeln an das Oxoniumion und die

dadurch veränderten Eigenschaften des hydratisierten H-Ions verständlich zu machen.

Bestimmung der Dissoziationskonstanten vermittelst Leitfähigkeitsversuchen; Methode von Kohlrausch; Methode von Nernst und Haagn. Auf Grund der Dissoziationstheorie unter Heranziehung des van't Hoffschen Gesetzes, daß sich die gelösten Stoffe wie die Gase verhalten, kann man, wie Ostwald[1]) zuerst gezeigt hat, für binäre Elektrolyte eine von der Verdünnung unabhängige Dissoziationskonstante oder, wie er sie genannt, „Affinitätskonstante" berechnen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für ein Gas, das sich in zwei Komponenten spaltet, bei konstanter Temperatur die Gleichung: Das Produkt der aktiven Massen der beiden Komponenten dividiert durch die aktive Masse des nicht dissoziierten Bestandteiles ist gleich einer Konstanten. Unter aktiver Masse irgendeines einzelnen Stoffes versteht man seine in der Volumeinheit enthaltene Menge Grammole; aktive Masse ist also gleichbedeutend mit molekularer Konzentration. Bei den Gasen können wir an Stelle der aktiven Massen die damit proportionalen Partialdrucke der einzelnen Bestandteile setzen. Haben wir z. B. Salmiakdampf, so spaltet sich dieser bei höherer Temperatur teilweise in Ammoniak und Chlorwasserstoff. Halten wir die Temperatur konstant, so können wir schreiben $\frac{p_1^2}{p} = K'$, wo p_1 den Partialdruck des Ammoniaks, bzw. des Chlorwasserstoffs, die gleich sind, da diese beiden Stoffe in gleichen molekularen Mengen vorhanden sind, und p den des ungespaltenen Salmiaks bedeuten. Der Wert für die Konstante bleibt unverändert, wir mögen das Gas verdichten und damit die Werte für die einzelnen Partialdrucke erhöhen, oder es verdünnen und damit die Werte erniedrigen. Ebenso tritt keine Änderung ein, wenn etwa ein Überschuß von einem der Bestandteile hinzugefügt wird. Bringen wir Ammoniak hinzu, so wird der Partialdruck dieser Komponente erhöht; würde sonst nichts geändert werden, so würde die Konstante sich auch erhöhen. Da letzteres nicht geschieht, muß der Zähler entweder kleiner oder der Nenner größer werden, oder beides zugleich eintreten; der letzte Fall findet statt. Ein Teil des Ammoniaks und der Salzsäure treten zu Salmiak zusammen, und dieser Vorgang dauert so lange, bis wieder das Produkt der beiden Partialdrucke von Ammoniak

[1]) Z. f. physik. Chem. **2**, 270. 1888.

und Salzsäure, dividiert durch den Partialdruck des Salmiaks, das gleiche Verhältnis wie vorhin zeigt: $\frac{p'^{NH_3} \cdot p''^{HCl}}{p'''^{NH_4Cl}} = K'$; p' und p'' haben jetzt natürlich verschiedene Werte.

Da sich nach der v a n't H o f f schen Theorie in verdünnten Lösungen die gelösten Stoffe wie die Gase verhalten, so ist anzunehmen, daß die soeben dargelegten Verhältnisse auch für einen binären, d. h. sich in zwei Ionen spaltenden Elektrolyten in genügender Verdünnung Gültigkeit haben werden. Essigsäure z. B. besteht in wässeriger Lösung aus dem nicht dissoziierten Bestandteil CH_3COOH und den beiden Ionen H^+, CH_3COO^-, wir werden danach zu erwarten haben, daß auch die Gleichung $\frac{m_1^2}{m} = c$, worin m_1 die aktive Masse der Ionen und m die des nicht-dissoziierten Anteiles sind, unabhängig von der Verdünnung gültig bleibt; auch die Gegenwart anderer Stoffe soll diese Beziehung nicht beeinflussen. Die Dissoziationskonstante wird für jede Verbindung charakteristisch und ihre Bestimmung daher von Wichtigkeit sein.

Die Annahme einer Verbindung zwischen dem nichtdissoziierten Anteil oder den Ionen mit dem Lösungsmittel ändert an der Beziehung nichts. Fände etwa eine Vereinigung von x Molekeln H_2O mit einer Molekel der nichtdissoziierten Verbindung statt, so würde nach dem Massenwirkungsgesetz gelten, wenn n die aktive Masse des Hydrats, p die des reinen Wassers und m' die des nicht dissoziierten und nicht hydratisierten Anteils ist: $\frac{m' \cdot p^x}{n} = c_1$, und da p^x als praktisch konstant bei genügender Verdünnung zu betrachten ist: $m' = c_1' n$. Danach ist n stets m' und, da $n + m' = m$ ist, auch m der Gesamtkonzentration der nichtdissoziierten Verbindung proportional und obige Beziehung gültig. In der gleichen Weise kann man folgern, daß die Konzentration der hydratisierten Ionen der Konzentration der freien und damit auch der Gesamtkonzentration der Ionen proportional ist.

Zur Prüfung, ob hier wirklich eine Dissoziationskonstante vorliegt, muß man natürlich eine Methode für die genaue Ermittelung der Konzentrationen m und m_1 haben. Dafür eignet sich die Bestimmung der Leitfähigkeiten in hohem Grade, und gerade dadurch haben die Leitfähigkeitsmessungen einen großen Wert erlangt.

In dem Volum φ *ccm* soll ein Grammol eines binären Elektrolyten gelöst sein. Nennen wir den Dissoziationsgrad

der Elektrolyten γ, so gibt uns γ an, welcher Teil des Grammmols in Ionen gespalten ist. $\frac{\gamma}{\varphi}$ gibt demnach den in 1 *ccm* enthaltenen Bruchteil eines Grammions, d. h. die aktive Masse jedes der beiden Ionen, $\frac{1-\gamma}{\varphi}$ die aktive Masse des nichtdissoziierten Anteils. Wir bekommen so:

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,\varphi} = c.$$

Zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten einer gegebenen Lösung ist, wie ersichtlich, nur die Kenntnis des Dissoziationsgrades nötig. Nun wissen wir aber, daß der Dissoziationsgrad γ dem Verhältnis der jeweiligen äquivalenten Leitfähigkeit zur Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, der „Grenzleitfähigkeit", gleich ist: $\gamma = \frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_\infty}$. Setzen wir diese Werte für γ ein, so erhalten wir:

$$\frac{\Lambda_\varphi{}^2}{\Lambda^2{}_\infty\left(1-\frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_\infty}\right)\varphi} = \frac{\Lambda_\varphi{}^2}{\Lambda_\infty\,(\Lambda_\infty-\Lambda_\varphi)\,\varphi} = c.$$

Die Kenntnis der äquivalenten und der Grenzleitfähigkeit genügt zur Berechnung der Dissoziationskonstanten. Ehe wir jedoch weiter zur Prüfung der Formel übergehen, erscheint es zweckmäßig, erst Methoden kennen zu lernen, nach denen man die Leitfähigkeit von Flüssigkeiten bestimmt.

Die praktische Bestimmung der Leitfähigkeiten bei Leitern erster Klasse wird durch Anwendung des Ohmschen Gesetzes $W = \frac{E}{J}$ äußerst einfach. Nicht so günstig liegen die Verhältnisse bei den Elektrolyten; E, in diesem Falle der Potentialunterschied zwischen den beiden Elektroden, ist in den meisten Fällen kaum genau bestimmbar, weil an den Elektroden infolge der dort eintretenden „Zersetzungen" Potentialsprünge von veränderlicher Größe auftreten. Eine ganze Reihe mehr oder minder guter Methoden sind zur Überwindung dieser Schwierigkeiten angegeben worden[1]); wir übergehen sie und wenden uns zu der, welche neuerdings nahezu ausschließlich zur Leitfähigkeits-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der Allg. Chemie II, **1**, 622.

bestimmung von Elektrolyten dient. Es ist dies die Methode von Kohlrausch[1]).

Die Methode beruht auf der Anwendung von Wechselströmen von hoher Frequenz zwischen unangreifbaren Elektroden, die zur Erzielung einer großen Oberfläche und guter Aufnahmefähigkeit der an ihnen ausgeschiedenen gasförmigen Bestandteile platiniert sind; dadurch wird bei nicht zu hoher Stromdichte die Polarisationswirkung der einzelnen Stöße unschädlich gemacht, und wir können den Widerstand in gleicher Weise wie bei Leitern erster Klasse bestimmen.

Die Anordnung, deren man sich bedient, ist die der Wheatstoneschen Brücke (Fig. 15)[2]). 5 ist ein galvanisches Element, 6 das Induktorium zur Erzeugung von Wechselströmen, 7 ein Telephon. (Ein Galvanometer ist natürlich nicht anwendbar.) a, b, c, d sind die vier Zweige der Brücke. Tritt das Element 5 in Tätigkeit, so ertönt das Telephon, und nur in dem Fall, daß die Widerstände der vier Zweige im Verhältnis $\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$ stehen, tritt ein meistens scharf erkennbares Tonminimum ein. In c befindet sich ein Widerstandskasten mit Ohmeinheiten, in d der zu untersuchende Elektrolyt, dessen Widerstand wir fortan mit w bezeichnen wollen, in einem Thermostaten. Die beiden Zweige a und b stellt man zweckmäßig durch einen auf einen Meterstab oder eine Walze aufgezogenen Platindraht her, der in allen seinen Teilen gleichen Widerstand hat bzw. kalibriert ist. Auf ihm geht ein Schleifkontakt, der so lange verschoben wird, bis, bei bestimmtem eingeschalteten Widerstand in c, das Tonminimum da ist. Die Strecke vom Schleifkontakt bis zu dem einen Ende ist dann a, bis zum anderen b, direkt ablesbar in Zehntelmillimetern. Auf den absoluten Widerstand des Drahtes kommt es bei der Rechnung nicht an, da es sich nur um Verhältniszahlen handelt. Die metallischen Verbindungen vom Widerstandskasten zu den Elektroden usw. müssen einen

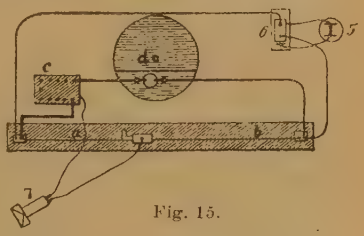


Fig. 15.

[1]) Über Verbesserungen und Vorsichtsmaßregeln siehe Washburn und Bell, J. Am. Chem. Soc. **35,** 177. 1913; Taylor und Acree, ibidem **38,** 2396, 2403 u. 2415. 1916; Washburn, ibidem **38,** 2431. 1916; **39,** 235. 1917; Hall und Adams, ibidem **41,** 1515. 1919; Gildemeister, Pflügers Arch. f. Physiol. **176,** 84. 1919. Ferner den Artikel in d. Z. f. analyt. Chem. **57,** 314. 1918.

[2]) Ostwald, Z. f. physik. Chemie **2,** 561. 1888.

zu vernachlässigenden Widerstand haben. Der gesuchte Widerstand des Elektrolyten ist dann:

$$w = \frac{c\,b}{a}.$$

Als Gefäß zur Bestimmung der Leitfähigkeit kann man sich in den häufigsten Fällen des nebenstehenden (Fig. 16) bedienen[1]). Die Elektroden können je nach Bedarf voneinander entfernt oder einander genähert, auch kann ihr Querschnitt geändert werden. Sie werden zweckmäßig mit einer ca. 3%igen wässerigen Lösung des käuflichen Platinchlorids, der ca. $^1/_{40}$% Bleiazetat zugesetzt ist, platiniert.

Messen wir die Entfernung l der beiden gleichgroßen Elektroden voneinander in Zentimetern und ihren Querschnitt f in Quadratzentimetern, so können wir offenbar die „spezifische Leitfähigkeit" $\varkappa$ einer Lösung bestimmen:

Fig. 16.

$$\frac{1}{w} = \frac{a}{c\,b} = \varkappa \cdot \frac{f}{l};\ \varkappa = \frac{l}{f\,w}$$

und somit auch nach Seite 82 die äquivalente Leitfähigkeit:

$$\Lambda = \varkappa\,\varphi.$$

Voraussetzung hierbei ist, daß Elektroden und Gefäß gleichen Querschnitt haben.

Um von dieser Bedingung frei zu werden und sich die unbequeme Ausmessung des zwischen den Elektroden befindlichen Raumes zu ersparen, bestimmt man lieber indirekt die Widerstandskapazität des Gefäßes. Man versteht darunter den Widerstand, welchen die Ausfüllung des zwischen den Elektroden gelegenen Raumes mit einem Leiter von der spezifischen Leitfähigkeit 1 ergibt. In diesem Falle ist der gemessene Widerstand w einfach $= \frac{l \cdot z}{f}$, da ja $\varkappa = 1$ ist, und dieses Verhältnis bzw. der gemessene Widerstand bedeutet eben die Widerstandskapazität und wird mit C bezeichnet. z ist ein für eine gegebene Anordnung konstanter Faktor, der von der Form des Gefäßes, der Stellung der Elektroden zur Wandung des Gefäßes usw. abhängt und in dem Falle $= 1$ ist, daß der Querschnitt f der Elektroden gleich dem des Ge-

[1]) Über weitere Gefäßformen siehe Ostwald-Luther, Hilfsbuch für physik.-chem. Messungen. 3. Aufl. 1910. S. 467 u. f.

fäßes ist. Zur Bestimmung von C bedarf es nun aber keineswegs einer Flüssigkeit mit $\varkappa = 1$, sondern man kann C offenbar mit jeder Flüssigkeit von bekanntem Leitvermögen ermitteln. Ist letzteres $\varkappa'$, und zeigt diese Flüssigkeit in dem Leitfähigkeitsgefäß den Widerstand w', so ist:

$$C = w' \cdot \varkappa'.$$

Ist C ein für allemal bestimmt, so kann man die Gleichung benutzen, um die unbekannte Leitfähigkeit anderer Lösungen zu finden:

$$\varkappa = \frac{C}{w} \text{ oder } \Lambda = \frac{\varphi \cdot C}{w},$$

wo w der an der Brücke gemessene Widerstand des zu untersuchenden Elektrolyten ist. Da das bekannte Leitvermögen der Hilfsflüssigkeit auf Ohm bezogen ist, so liegt den gesuchten Leitfähigkeiten ebenfalls das Ohm zugrunde, auch bei Verwendung beliebiger Widerstandseinheiten. Voraussetzung ist natürlich, daß C mit denselben Einheiten bestimmt ist.

Sehr häufig benutzt man als Flüssigkeit mit bekanntem Leitvermögen $^1/_{50}$ n, seltener $^1/_{100}$ n KCl-Lösung.

Normalflüssigkeiten mit besserer Leitfähigkeit sind $^1/_{10}$ n und $^1/_1$ n KCl-Lösung sowie Schwefelsäure vom spez. Gewicht (bezogen auf Wasser von 4°) $s_{18} = 1{,}223$. Folgende kleine Tabelle gibt das Leitvermögen $\varkappa$ dieser Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen.

	H_2SO_4	$^1/_1$ n KCl	$^1/_{10}$ n KCl	$^1/_{50}$ n KCl	$^1/_{100}$ n KCl
15°	0,7028	0,09252	0,01048	0,002243	0,001147
18°	0,7398	0,09822	0,01119	0,002397	0,001225
21°	0,7768	0,10400	0,01191	0,002553	0,001305
25°	0,8257	0,11180	0,01288	0,002765	0,001413

Bei genauen Messungen muß in verdünnten Lösungen die spezifische Leitfähigkeit des benutzten Wassers in Rechnung gezogen werden[1]).

Wie man sieht, ist die äquivalente Leitfähigkeit z. B. der $^1/_{50}$ n KCl-Lösung bei 18° noch erheblich groß, $\Lambda_{18} = 120{,}0$: Das Grammäquivalent Chlorkalium in obiger Lösung setzt dem elektrischen Strom zwischen zwei 1 *cm* entfernten Elektroden nur den Widerstand von $\frac{1}{120{,}0}$ Ohm entgegen. Die äquivalenten

[1]) Z. f. analyt. Chem. **57**, 445. 1918.

Grenzleitfähigkeiten Λ_∞ sämtlicher binärer Elektrolyte sind, wie aus den Zahlen auf Seite 87 zu ersehen ist, von der gleichen Größenordnung und schwanken etwa zwischen 50 und 500. Dagegen können die äquivalenten Leitfähigkeiten Λ bei irgendeinem Volum sehr kleine Werte annehmen (siehe Tabelle auf Seite 84).

Es sei noch einer anderen Methode zur Leitfähigkeitsbestimmung gedacht, die von Nernst und Haagn[1]) angegeben ist und in bequemer Weise gestattet, den inneren Widerstand einer Zelle auch bei Stromdurchgang zu messen. Sie kennzeichnet sich im Vergleich zur gewöhnlichen Brückenanordnung durch die Ersetzung zweier Widerstände durch Kondensatoren. Fig. 17 veranschaulicht die Versuchsanordnung. e_1 und e_2 sind die beiden Kondensatoren, W der veränderliche bekannte Widerstand, ε die zu messende Zelle, y das Induktorium, T das Telephon und e_3 ein Hilfskondensator, der verhütet, daß die Zelle durch W und y geschlossen ist. Unter diesen Umständen ist die Zelle stromlos, und der gesuchte Widerstand x ergibt sich nach Einstellung des Telephons auf sein Tonminimum aus:

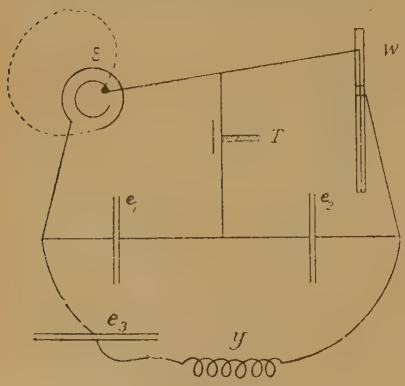


Fig. 17.

$$x : W = e_2 : e_1,$$

wo e_1 und e_2 die Kapazitäten der zugehörigen Kondensatoren bedeuten, deren Verhältnis bekannt sein muß und mit einer gewöhnlichen Wheatstoneschen Brücke bei bekanntem Widerstandsverhältnis leicht ermittelt werden kann.

Um den inneren Widerstand bei Stromdurchgang zu bekommen, schließt man ε durch einen (punktiert gezeichneten) Widerstand. Jetzt ist zu beachten, daß der gesuchte Widerstand (x) der Zelle nicht direkt gemessen wird, sondern aus dem gemessenen (x') erst mit Hilfe des Widerstandes des Nebenstromkreises (x'') berechnet werden kann:

$$\frac{1}{x'} = \frac{1}{x} + \frac{1}{x''}.$$

---

[1]) Z. f. Elektroch. **2**, 493. 1896; Z. f. physik. Chem. **23**, 97. 1897. Eine Übersicht über die Methoden zur Bestimmung des inneren Widerstandes stromliefernder Elemente gibt Block, Z. f. physik. Chem. **68**, 442. 1907.

Für große x'' genügt folgende Näherungsformel:

$$x = x'\left(1 + \frac{x'}{x''}\right).$$

Wir wollen nun zur Berechnung der Dissoziationskonstanten

$$c = \frac{\Lambda\varphi^2}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda\varphi)\,\varphi}$$

schreiten. Dazu bedürfen wir außer der Kenntnis von Λ_φ noch der von Λ_∞. Wie man Λ_φ bestimmt, wissen wir jetzt; Λ_∞ kann man in einigen Fällen auf die Weise ermitteln, daß man zu immer verdünnteren Lösungen übergeht; ändert sich dann Λ_φ nicht mehr, so können wir es gleich Λ_∞ setzen. Dies ist jedoch nur bei stark dissoziierten Elektrolyten angängig, bei schwach dissoziierten ist die experimentelle Bestimmung von Λ_∞ unmöglich, da der Grad der vollständigen Dissoziation erst in einer solchen Verdünnung erreicht wird, daß eine Leitfähigkeitsbestimmung praktisch nicht mehr ausführbar ist. Für fast sämtliche organische Säuren und Basen würden wir auf diese Art Λ_∞ nicht erhalten können, und gerade für diese Stoffe ist die Berechnung der Konstanten von Wichtigkeit.

Glücklicherweise hat es sich nun gezeigt, daß die Alkalisalze der Säuren, sowie die halogenwasserstoffsauren Salze der Basen sämtlich stark dissoziiert sind, so daß für sie Λ_∞ bestimmt werden kann. Λ_∞ stellt sich aber dar als die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Metall- bzw. Halogenionen sind uns bekannt, demnach erfahren wir durch Subtraktion derselben von Λ_∞ die Wanderungsgeschwindigkeiten des Säure- bzw. des Baseions. Damit bekommen wir sofort Λ_∞ für die Säure bzw. die Base. Denn dies Λ_∞ ist ja gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten des Wasserstoffions und des Säureions bzw. des Hydroxylions und des Baseions; die des Wasserstoff- und des Hydroxylions sind uns von früher her bekannt, die des Säure- und Baseions haben wir soeben ermittelt.

Übrigens braucht man bei der Rechnung gar nicht zu den einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten überzugehen: die Differenz der Endleitfähigkeiten von z. B. HCl und NaCl, die bei 18° 380,5 — 109,0 = 271,5 und bei 25° 424,9 — 126,8 = 298,1 beträgt, gibt zur Endleitfähigkeit des untersuchten Natriumsalzes addiert, die Endleitfähigkeit der zu letzterem gehörigen Säure.

Bei der Untersuchung einer großen Anzahl schwach dissoziierter Säuren und Basen in sehr verschiedener Verdünnung hat sich in der Tat eine von der Verdünnung unabhängige Konstante ergeben. So wurde für acht verschiedene Lösungen von Essigsäure, deren Konzentration $^1/_8$, $^1/_{16}$, $^1/_{32}$ ... $^1/_{1024}$ n war, als Wert für die Konstante c, multipliziert mit 10^5, gefunden: 0,00180, 0,00179, 0,00182, 0,00179, 0,00179, 0,00180, 0,00180, 0,00177. Der Wert dieser Dissoziationskonstanten kann in vielen Fällen ein zuverlässiges Hilfsmittel zur Identifizierung eines Stoffes geben[1]).

Auf die spezielle Bedeutung der Konstanten näher einzugehen, ist hier nicht der Platz; das gehört in das Kapitel der chemischen Statik. Erwähnt mag nur werden, daß die Reihenfolge der Konstanten die Reihenfolge der Dissoziation angibt, die Lösungen von gleichem Äquivalentgehalt zeigen; Proportionalität waltet jedoch nicht ob, was schon daraus ersichtlich wird, daß bei immer weiter fortschreitender Verdünnung die Dissoziationsgrade einander immer näher kommen. Dagegen wollen wir einige aus dem Vorhandensein der Konstanten sich ergebende Folgerungen ziehen, die schon vor Aufstellung der Dissoziationstheorie von Ostwald (l. c.) empirisch festgestellt waren.

1. Bei stetigem Wachsen von φ muß in dem Ausdruck

$$\frac{\Lambda_\varphi{}^2}{\Lambda_\infty\,(\Lambda_\infty - \Lambda_\varphi)} = \varphi \cdot c$$

die linke Seite ebenfalls unendlich werden. Da Λ_φ und Λ_∞ stets einen endlichen Wert behalten, so kann das nur geschehen, indem $\Lambda_\infty = \Lambda_\varphi$ wird, d. h. die äquivalente Leitfähigkeit erreicht schließlich den Wert Λ_∞.

2. Bei wenig dissoziierten und daher schlecht leitenden binären Elektrolyten, bei denen Λ_φ gegen Λ_∞ sehr klein ist, wird die Größe des Ausdruckes $\Lambda_\infty - \Lambda_\varphi$ bei fortschreitender Verdünnung nur in sehr geringem Maße geändert, so daß sie als konstant betrachtet werden kann. Es ergibt sich dann:

$$\frac{\Lambda_\varphi{}^2}{\varphi} = \text{konstant},$$

d. h. die äquivalente Leitfähigkeit wächst mit steigender Verdünnung so, daß ihr Qua-

[1]) Scudder, J. Phys. Chem. **7**, 269. 1903. Über andere Methoden zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten siehe z. B. Z. f. anorg. Chem. **77**, 104. 1912; Z. f. Elektroch. **19**, 407. 1913.

drat proportional dem Volum, oder sie selbst proportional der Quadratwurzel aus dem Volum zunimmt.

3. Geben wir der Dissoziationsformel die ursprüngliche Gestalt:

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,\varphi} = c,$$

so ist für gering dissoziierte Stoffe $1-\gamma$ von eins wenig verschieden und daher:

$$\frac{\gamma^2}{\varphi} = c.$$

4. Für zwei (oder mehrere) schwache Elektrolyte gilt nach dem eben Dargelegten bei gleichem φ die Beziehung:

$$\frac{\Lambda'_\varphi{}^2}{\Lambda''_\varphi{}^2} = \text{konstant und:}$$

$$\frac{\gamma_1^2}{\gamma_2^2} = \frac{c'}{c''},$$

wo Λ'_φ, γ_1, c', bzw. Λ''_φ, γ_2, c'' die äquivalente Leitfähigkeit, den Dissoziationsgrad und die Dissoziationskonstante bedeuten. Λ_φ ist $= \gamma \cdot \Lambda_\infty$; für Elektrolyte, deren Grenzleitfähigkeiten gleich sind, was praktisch z. B. für viele Säuren zutrifft, weil die Wanderungsgeschwindigkeit des allen gemeinsamen Wasserstoffions einen sehr hohen Wert hat, folgt daraus, daß:

$$\frac{\Lambda'_\varphi{}^2}{\Lambda''_\varphi{}^2} = \frac{c'}{c''} \text{ wird.}$$

Die Quadrate der äquivalenten Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolyte stehen bei gleicher Verdünnung im Verhältnis der Dissoziationskonstanten.

5. Für sehr starke Elektrolyte wird in der Formel:

$$\frac{\Lambda^2_\varphi}{\Lambda_\infty\,(\Lambda_\infty - \Lambda_\varphi)\,\varphi} = c$$

Λ_φ bei wachsender Verdünnung angenähert als konstant zu betrachten sein, Λ_∞ ist eo ipso konstant, demnach ist:

$$\frac{1}{(\Lambda_\infty - \Lambda_\varphi)\,\varphi} = \text{konstant.}$$

Die Differenz der Grenzleitfähigkeit und der äquivalenten Leitfähigkeit, multipliziert mit dem jeweiligen Volum, gibt einen konstanten Wert.

6. Die Gleichung:

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,\varphi} = c$$

ergibt für starke Elektrolyte, da γ^2 angenähert gleich eins gesetzt werden kann:

$$\frac{1}{(1-\gamma)\,\varphi} = c.$$

Der nicht dissoziierte Anteil, multipliziert mit dem jeweiligen Volum, ist gleich dem reziproken Wert der Dissoziationskonstanten. Man ersieht daraus, daß, wenn der nicht dissoziierte Anteil bei $\varphi = 50\,000$ *ccm* 1% ausmacht, er bei $\varphi = 100\,000$ *ccm* auf $^1/_2$% zurückgeht.

7. Vergleicht man wiederum zwei (oder mehrere) starke Elektrolyte bei gleicher Verdünnung, so ist:

$$\frac{\Lambda'_\infty - \Lambda'_\varphi}{\Lambda''_\infty - \Lambda''_\varphi} = \text{konstant, und:}$$

$$\frac{(1-\gamma')}{(1-\gamma'')} = \frac{c''}{c'};$$

letzteres lautet in Worten: Die nicht dissoziierten Anteile verschiedener Elektrolyte stehen bei gleichen Verdünnungen im umgekehrten Verhältnisse der Dissoziationskonstanten. Sind die verschiedenen Endleitfähigkeiten nahezu gleich, so gilt angenähert:

$$\frac{\Lambda'_\infty - \Lambda'_\varphi}{\Lambda''_\infty - \Lambda''_\varphi} = \frac{c''}{c'}.$$

Die Differenzen zwischen den Grenzleitfähigkeiten und den äquivalenten Leitfähigkeiten stehen bei gleichen Verdünnungen im umgekehrten Verhältnis der Dissoziationskonstanten.

8. Endlich läßt sich für sämtliche Elektrolyte noch folgende Gesetzmäßigkeit ableiten. Haben zwei Elektrolyte gleichen Dissoziationsgrad, so wird in dem Ausdruck $\frac{\gamma^2}{1-\gamma} = \varphi \cdot c$

die linke Seite bei beiden gleich, es müssen demnach auch die rechten Seiten gleich werden $\varphi' \cdot c' = \varphi'' \cdot c''$ oder $\frac{\varphi''}{\varphi'} = \frac{c'}{c''}$.

Die Verdünnungen, bei denen verschiedene Elektrolyte gleichen Dissoziationsgrad (und auch häufig angenähert gleiche äquivalente Leitfähigkeit) besitzen, stehen in einem konstanten Verhältnis, und zwar im umgekehrten der Dissozjationskonstanten.

Von den vorstehenden Vereinfachungen kann man häufig vorteilhaft Gebrauch machen.

Beziehungen zwischen Dissoziationskonstanten und chemischer Konstitution. Zwischen der Größe der Konstanten und der chemischen Konstitution der Stoffe haben sich besondere Beziehungen bei den Säuren ergeben, die wir an einigen Beispielen erläutern wollen. Die Konstanten ($K = c \cdot 10^5$) der Essigsäure und der drei Chloressigsäuren sind bei 25°:

Essigsäure	0,00180
Monochloressigsäure	0,155
Dichloressigsäure	5,14
Trichloressigsäure . . . ca.	30

Bei dem Ersatz von Wasserstoff durch Chlor findet bei Säuren stets eine Erhöhung der Konstanten statt, und zwar vergrößert der Eintritt des ersten Chloratoms die Konstante um das 86 fache, der des zweiten um das 33 fache und der des dritten um das 6 fache. Daraus ist zu schließen, daß die Wirkung beim Eintritt von Chlor z. B. in die Essigsäure und in die Monochloressigsäure nicht gleich ist, was ja auch begreiflich erscheint, da im zweiten Fall bereits ein Chloratom in der Verbindung vorhanden ist. Eine Steigerung der Konstanten ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung des Dissoziationsgrades, also des „Säurecharakters", bei gleicher Verdünnung; dem Eintritt des Chlors müssen demnach Einflüsse in dieser Richtung zugeschrieben werden. Ähnlich wie Chlor wirken andere sogenannte negative Radikale wie Brom, Cyan, Rhodan, Hydroxyl usw.

α- und β-Verbindungen geben verschiedene Konstanten, woraus die konstitutive Eigenschaft der Dissoziationskonstanten besonders ersichtlich wird. Gleiches gilt für die isomeren Benzolderivate:

Benzoesäure C_6H_5COOH	0,0060
o-Oxybenzoesäure $C_6H_4(OH)COOH$ . . .	0,102
m-Oxybenzoesäure $C_6H_4(OH)COOH$ . . .	0,0087
p-Oxybenzoesäure $C_6H_4(OH)OOOH$ . . .	0,00286.

An diesem Beispiel soll auch ausgeführt werden, wie man die Kenntnis der Konstanten zu chemischen Konstitutionsbestimmungen verwerten kann. Durch Eintritt des Hydroxyls in die Orthostellung zum Carboxyl ist der Wert der Konstanten der Benzoesäure um den 17 fachen Betrag gesteigert worden, durch Eintritt des Hydroxyls in die Metastellung ist die Konstante nur unwesentlich erhöht und durch Eintritt in die Parastellung ist sogar eine Schwächung herbeigeführt worden. Gehen wir nun von der Ortho-Oxybenzoesäure als Stammsubstanz aus und führen Hydroxyle in verschiedene Stellungen ein, so können wir annehmen, daß wir hier zwar nicht dieselben, aber doch ähnliche Verhältnisse antreffen werden wie bei der Benzoesäure. Und dies ist auch, wie folgende Tabelle lehrt, der Fall.

Ortho-Oxybenzoesäure (Salizylsäure) . .	0,102
Oxysalicylsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$ (2,3) .	0,114
Oxysalicylsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$ (2,5) .	0,108
β-Resorcylsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$ (2,4) .	0,052
α-Resorcylsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$ (2,6) .	5,0

In der Säure 2,3 ebenso wie in der 2,5 steht das neue Hydroxyl in der Metastellung zum Carboxyl, demgemäß ist hier eine nur geringe Erhöhung der Konstanten zu erwarten, was mit dem Befund übereinstimmt. Bei der Säure 2,4 ist das Hydroxyl in die Parastellung getreten, wodurch die geringer gewordene Konstante erklärt wird. In der Säure 2,6 endlich hat auch das zweite Hydroxyl die Orthostellung zum Carboxyl, demgemäß hat hier eine sehr starke Vergrößerung der Konstanten, etwa auf das 50 fache, stattgefunden.

Interessante Beziehungen sind ferner bei der stufenweisen Dissoziation zweibasischer organischer Säuren gefunden worden. Aus der Tatsache, daß die für binäre Elektrolyte abgeleitete Dissoziationsformel auch für schwache zweibasische Säuren gültig ist, folgt, daß bei ihnen die Dissoziation sich zuerst nach folgendem Schema vollzieht: $H_2R \rightleftarrows H^+ + HR^-$. Erst bei stärkeren Säuren tritt eine weitere Spaltung des einwertigen negativen Ions ein: $HR^- \rightleftarrows H^+ + R^{--}$; in diesen Fällen versagt natürlich obige Formel. Es machen sich hierbei auffallende Unterschiede geltend: während bei einigen Säuren eine zweite Dissoziation erst eintritt, wenn die erste nahezu vollständig geworden ist, tritt sie bei anderen schon ein, wenn nur ca. 50% Dissoziation nach dem ersten Schema vorhanden ist. Schon in der Titrierbarkeit der Säuren mit einem Indikator gibt sich dies zu erkennen; schweflige Säure z. B. zeigt keinen scharfen Umschlag mit Lackmustinktur, da die zweite Dissoziation zu schwach ist, während die in bezug auf die erste Dissoziation viel schwächere Bernsteinsäure sich gut titrieren läßt.

Zwischen den Dissoziationskonstanten für den ersten Vorgang (Dissoziationskonstante K der freien Säure) und den Dissoziationskonstanten für den zweiten Vorgang K_1, welch letztere an den sauren Na-Salzen, bei denen die erste Dissoziation stets nahezu völlig ist, auf übrigens ziemlich komplizierte Weise gemessen werden, scheinen Zusammenhänge zu bestehen. Das Produkt KK_1 ist nach dem Massenwirkungsgesetz $= K_2$, wenn K_2 die Konstante für die Reaktion $H_2R \rightleftarrows 2\,H^+ + R^{--}$ bedeutet[1]).

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß mit Hilfe der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren die Hydrolyse ihrer Alkalisalze leicht berechenbar ist und umgekehrt[2]).

Wanderungsgeschwindigkeiten und Konstitution einzelner Ionen[3]). Außer zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten einer großen Anzahl von hauptsächlich organischen Säuren hat die Leitfähigkeitsmessung dazu gedient, die Wanderungsgeschwindigkeit organischer Anionen und Kationen zu ermitteln. Es ist schon erwähnt worden, daß vielfach die Alkalisalze der Säuren und die Chloride oder auch die Nitrate der Basen so stark dissoziiert sind, daß Λ_∞ experimentell bei ihnen zu bestimmen ist. Durch Abzug der bekannten Wanderungsgeschwindigkeit des Metallions bzw. des Halogen- oder des NO_3-Ions kann der gewünschte Wert für das jeweilige andere Ion leicht erhalten werden (siehe Seite 99). Bei dem stöchiometrischen Vergleich der für die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen gefundenen Zahlen haben sich nun bestimmte Gesetzmäßigkeiten ergeben, von denen wenigstens eine Anzahl hier erwähnt sei. Ich entnehme sie einer zusammenfassenden Arbeit von Bredig[4]).

---

[1]) Smith, Z. f. physik. Chem. **25,** 144. 1898. Wegscheider, Wien. Monatsh. **23,** 599. 1902; **37,** 251u. 261. 1916. Über weitere Beziehungen zwischen Konstitution und Affinitätskonstanten siehe Wegscheider, Wien. Monatshefte **23,** 287. 1902. Über den Zusammenhang der elektrolytischen Dissoziationskonstanten einer komplexen Säure und der durch ihren Zerfall entstehenden einfachen Säure mit den Komplex-Zerfallkonstanten der undissoziierten Säure einerseits und ihres Anions anderseits siehe Auerbach, Z. f. anorg. Chem. **37,** 353. 1903; Rothmund, Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien **114,** IIb. 1095. 1905. Kerp und Baur, Arbeiten d. Kais. Gesundh. Band **24,** Heft 2. 1907: Jellinek, Z. f. physik. Chem. **76,** 257. 1911. Kolthoff, Z. f. anorg. Chem. **109,** 69, 1920.

[2]) Walker, Z. f. physik. Chem. **32,** 137. 1900; Lundén, J. de Chim. Phys. **5,** 574. 1907; Lundberg, Z. f. phys. Chem. **69,** 442. 1909; A. A. Noyes, Kato und Sosman, Z. f. physik. Chem. **73,** 1. 1910.

[3]) Siehe dazu auch Lenard, Ann. d. Physik (4) **61,** 718. 1920, sowie die zahlreichen Arbeiten von R. Lorenz in der Z. f. anorg. Chem.

[4]) Z. f. physik. Chem. **13,** 191. 1894. Die Werte sind durch Multiplikation mit 1,063 auf reziproke Ohm umgerechnet und beziehen sich auf 25°.

Die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Funktion des Atomgewichtes und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben. Dabei gilt die Regel, daß namhafte Unterschiede nur bei den ersten zwei oder drei Gliedern vorhanden sind; verwandte Elemente, deren Atomgewichte mehr als 35 betragen, wandern nahezu gleich schnell. Zur Veranschaulichung mögen folgende Daten (bei 18°; siehe Seite 88) dienen:

F^-	46,6	Li^+	33,4
Cl^-	65,5	Na^+	43,5
Br^-	67,6	K^+	64,6
J^-	66,5	Rb^+	67,5
		Cs^+	68.

Für zusammengesetzte Ionen ergab sich (bei 25°), daß isomere Ionen gleich schnell wandern:

Buttersäureion	32,6	Propylammoniumion . .	42,6
Isobuttersäureion	32,8	Isopropylammoniumion	42,5
Zimtsäureion	28,8	Chinolinmethyliumion .	38,8
Atropasäureion	28,6	Isochinolinmethyliumion	38,9.

Aus Leitfähigkeitsmessungen von Ley und Erler ist jedoch zu schließen, daß die drei isomeren Anionen der *o*-, μ- und π-Oxybenzoesäure nicht gleichschnell wandern. Zur Erklärung werden Unterschiede in der Hydratation herangezogen[1]).

Die gleiche Änderung in der Zusammensetzung analoger Ionen ruft stets eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit in demselben Sinne hervor, deren Betrag *d* aber nicht mit abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit konstant bleibt, sondern kleiner wird. Daher strebt die Wanderungsgeschwindigkeit sehr komplizierter Ionen mit zunehmender Atomzahl einem gemeinsamen Grenzwerte zu, der für einwertige Anionen und Kationen ungefähr bei 18 bis 21 reziproken Ohm liegt:

		d für $+CH_2$
Ammoniumion NH_4	74,2	
Dimethylammoniumion C_2H_8N	53,1	10,5
Diäthylammoniumion $C_4H_{12}N$	38,4	7,3
Dipropylammoniumion $C_6H_{16}N$	32,3	3,0
Dibutylammoniumion $C_8H_{20}N$	28,6	1,8
Diisoamylammoniumion $C_{10}H_{24}N$ . . .	25,7	1,4.

Die Tatsache, daß die Wanderungsgeschwindigkeit von Anionen und Kationen, die aus vielen Atomen bestehen, haupt-

[1]) Z. f. Elektroch. **13**, 797. 1907.

sächlich von der Anzahl der im Komplex enthaltenen Atome abhängt, kann übrigens zur Berechnung von Λ_∞ dienen. Weiß man z. B. von einer Säure, daß ihr Anion 18 Atome enthält, so kann man ohne größeren Fehler ihr Λ_∞ gleich dem einer anderen Säure von gleicher Basizität mit 18 Atomen setzen. Anionen von ungleicher Wertigkeit darf man jedoch, wie wir bald sehen werden, nicht derart in Beziehung bringen.

In analogen Reihen von Anionen und Kationen gleicher Wertigkeit verlangsamt

die Addition von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Brom;
der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod usw.

Im allgemeinen wandern zusammengesetztere Ionen langsamer als einfachere. Daher wandert auch das polymere Ion langsamer als das einfache.

Das additive Schema verdecken oft recht erhebliche konstitutive Einflüsse, denn:

Metamere Ionen wandern oft nicht gleichschnell infolge konstitutiver Verschiedenheiten, und zwar wächst im allgemeinen die Wanderungsgeschwindigkeit bei den organischen Kationen mit steigender Symmetrie, z. B. steigt die Wanderungsgeschwindigkeit bei metameren Kationen, wenn man von primären zu sekundären und weiterhin zu tertiären und quartären übergeht:

Primäre Base:	Xylidinion $C_8H_{12}N$		31,9
Sekundäre Base:	Äthylanilinion $C_8H_{12}N$		32,4
Tertiäre Basen:	Dimethylanilinion	$C_8H_{12}N$	35,9
	Kollidinion		37,0
Quartäre Basen:	Pikolinäthyliumion	$C_8H_{12}N$	37,3
	Lutidinmethyliumion		37,4.

Daher wird die Additivität häufig und besonders bei Kationen gestört durch die entgegengesetzten Einflüsse einer solchen Konstitutionsverschiedenheit, ja es kann sogar der Sinn einer additiven Änderung durch Überkompensation direkt umgekehrt werden, z. B.:

Triäthylammoniumion NC_6H_{16}	34,7
Methyltriäthylammoniumion NC_7H_{18} . .	36,6.

Trotz des Zuwachses von CH_2 tritt keine Verlangsamung, sondern eine Beschleunigung ein.

Bezüglich der Wanderungsgeschwindigkeit verschiedenwertiger Ionen, die sich in der Zusammensetzung nur um ein H-Atom

unterscheiden, geben Abbott und Bray[1]) bemerkenswerte Zahlen für 18°:

$H_2PO_4^- = 26{,}4$	$H_2P_2O_7^{--} = 41{,}6$
$HPO_4^{--} = 53{,}4$	$HP_2O_7^{---} = 59{,}7$
$PO_4^{---} = 69{,}0$	$P_2O_7^{----} = 81{,}4.$

Danach wächst die äquivalente Ionenleitfähigkeit proportional zur Anzahl der Ladungen. Theoretisch ist dies verständlich.

Wenn z. B. an Stelle von zwei einwertigen Ionen ein (nahezu) gleiches zweiwertiges tritt und die treibende Kraft bei gleichem elektrischen Felde unverändert bleibt, so kann man erwarten, daß die Reibung auf die Hälfte vermindert wird und die Ionengeschwindigkeit demgemäß auf das Doppelte ansteigt. Allerdings gilt diese Beziehung nicht durchweg. Schon das PO_4-Ion versagt. Sodann hat sich beim Vergleich gewisser Gruppen zwei- und einwertiger organischer Ionen von gleicher Atomzahl nach Wegscheider[2]) ergeben, daß das Verhältnis der äquivalenten Ionenleitfähigkeit nicht 2, sondern ca. 1,8 ist. Daraus müssen wir schließen, daß die hinzukommende elektrische Ladung nicht ohne Einfluß auf den Widerstand des Ions ist. Man kann sich vorstellen, daß durch die abstoßende Wirkung beider Ladungen aufeinander das Volum des Ions und damit sein Reibungswiderstand vergrößert, vielleicht auch die Hydratation etwas vermehrt wird, worauf wir sogleich ausführlicher zu sprechen kommen.

von Hevesy[3]) hat neuerdings den Satz aufgestellt, daß das Verhältnis von elektrischer Ladung (ε) eines Ions zu seinem Radius (R) konstant sei. Betrachten wir die einzelnen Ionen als unabhängige Kugeln und sei D die Dielektrizitätskonstante (siehe darüber später) des Wassers, so ist deren Potential in wässeriger Lösung $V = \frac{\varepsilon}{D\,R}$. Für ein einwertiges Ion ist $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ *E.S.E.*, D ist = 81; setzt man für $R = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$ *cm*, einen Wert, zu dem man durch andere Überlegungen schätzungsweise für einwertige Elementarionen gelangen kann, so ergibt sich für $V = \frac{0{,}07}{300}$ *E. S. E.* = 0,07 Volt. Ein jedes Ion soll nun nach Hevesy das Bestreben haben, sich zu diesem Potential von 0,07 Volt in wässeriger Lösung aufzuladen. Ein zweiwertiges Ion, das die doppelte Ladung trägt, muß danach auch den doppelten Radius haben usf. Da nach einer von Stokes aufgestellten

[1]) J. Am. Chem. Soc. **31**, 279. 1909.
[2]) Monatsh. f. Chemie **23**, 608. 1902.
[3]) Kolloid. Z. **21**, 129. 1917; Z. f. Elektroch. **27**, 77. 1921.

Formel für kleine kugelförmige Teilchen die innere Reibung proportional ihrem Radius ist, und wir diese Beziehung in erster Annäherung auch für die Fortbewegung der Ionen in einem Lösungsmittel annehmen können, sei es im nicht elektrischen Felde bei der Diffusion, sei es im elektrischen Felde unter dem Einfluß einer Spannung, so müssen wir erwarten, daß der Reibungswiderstand eines einzelnen zweiwertigen Ions doppelt so groß ist wie der eines einwertigen Ions. Da ferner in demselben elektrischen Felde auf das zweiwertige Ion eine doppelt so große Kraft wirkt wie auf das einwertige Ion, so wird die Bewegung der Elektrizität auf zwei einwertigen Ionen ebenso schnell erfolgen wie auf einem zweiwertigen Ion, und wir werden verlangen müssen, daß die auf S. 87 angegebenen Ionenbeweglichkeiten für alle Ionen ohne Rücksicht auf ihre Wertigkeit gleich sind. Prüft man die Zahlen daraufhin in der Weise, daß man unter Ausschluß von H^+ und OH^-, die eine Sonderstellung einnehmen, Mittelwerte je für die einwertigen und zweiwertigen Elementar- und anorganischen Ionen bildet, so findet man diese beiden Werte in der Tat sehr naheliegend. Die langsam wandernden organischen Ionen fallen aus begreiflichen, gleich zu erörternden Gründen heraus. Ferner stimmt mit dem Satz überein, daß Fe^{++} und Fe^{+++} sowie $Fe(CN)_6^{---}$ und $Fe(CN)_6^{----}$ nahe gleiche Beweglichkeit haben.

Das Hinzukommen einer Ladung bedeutet die Vergrößerung des Ionenradius; wie kann nun aber der Radius beim Fe^{+++}, das doch noch ein Elektron weniger besitzt, sich gegenüber dem des Fe^{++} vergrößert haben? Das ist nur möglich durch Anlagerung von Molekeln des Lösungsmittels; mit steigender Wertigkeit muß also nach Hevesy eine zunehmende Hydratation eintreten. Damit in guter Übereinstimmung steht der Befund, daß zweiwertige Salze beim Auflösen in Wasser unter vergleichbaren Verhältnissen pro Mol eine erheblich stärkere Kontraktion hervorrufen als einwertige Salze. Allgemein zu einer Annahme der Hydratation bei Salzen sind wir ja schon aus anderen Gesichtspunkten gekommen.

Die großen organischen Ionen zeigen eine zu geringe Beweglichkeit; diese Ionen haben bereits ein zu großes Ionenvolum und einen zu großen Ionenradius, hier liegt keine Möglichkeit vor, das normale Potential zu erreichen. Eine Hydratation kann nur stattfinden, wenn der Radius des Ions zu klein ist, und auch dann nur, wenn genügend Lösungsmittel zur Verfügung steht, was in konzentrierten Lösungen oder bei geschmolzenen stark dissoziierten Salzen häufig nicht der Fall ist. Dann wird man infolge des zu kleinen Ionenradius abnorm hohe Geschwindigkeit zu erwarten haben.

Die vorhin besprochenen Fälle, in denen die Beweglichkeiten verschiedenwertiger Ionen von gleicher oder nahezu gleicher Atomzahl mit steigender Wertigkeit annähernd proportional ansteigen, beziehen sich auf Ionen, die zu langsam wandern. So hat das einwertige $H_2PO_4^-$ nur die Beweglichkeit von 26,4, eine Hydratation ist hier und auch beim zweiwertigen HPO_4^{--} noch so gut wie ausgeschlossen, erst beim dreiwertigen PO_4^{---} wird dieselbe in gewissem Maße einsetzen können. Das P_2O_7-Ion fällt allerdings heraus.

Fig. 18.

Hevesy beschränkt seinen Satz keineswegs nur auf Ionen, sondern wendet denselben auch auf Dispersoide bis zu einem Radius von 10^{-3} *cm* an. Auch diese sollen das Bestreben haben, sich zu dem konstanten Potential von 0,07 Volt in Wasser aufzuladen.

Daß nur eine angenäherte Gültigkeit des Hevesyschen Satzes vorliegen kann, ergibt schon die Erwägung, daß die Ionen in den meisten Fällen sicherlich nicht kugelförmige Gebilde sein können.

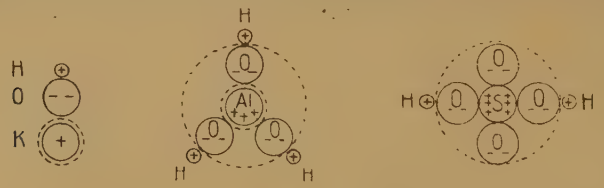


Fig. 19.

Über die Konstitution der Ionen kann man sich an der Hand der Wernerschen Koordinationslehre eine gute Vorstellung bilden[1]). Das zweiwertige $PtCl_6$-Ion des Kaliumplatinchlorids z. B. wird aus einem Pt-Atom, das vier Elektronen verloren hat, als Zentralatom bestehen und aus sechs Chloratomen, die je ein Elektron aufgenommen haben. Letztere haben wir uns in den Eckpunkten eines Oktaeders angeordnet zu denken; dieser ganze aus vier positiven und sechs negativen Ladungen bestehende Komplex fungiert nach außen hin als zweifach negativ geladen und bindet zwei leicht ersetzbare einwertige K^+. Wir erhalten obiges in die Ebene verlegtes Schema (Fig. 18).

Wird das $PtCl_6^{--}$ etwa an der Elektrode ausgeschieden, so verlieren zwei von den negativ geladenen Chloratomen des Komplexes ihr Elektron und müssen dann, da sie ihren Halt in der Molekel nur ihrer Ladung verdanken, ausscheiden: der Komplex zerfällt in $PtCl_4$ und Cl_2.

---

[1]) W. Kossel, Z. f. Elektroch. **26**, 314. 1920.

Recht interesasnt ist, daß man, auf dem Boden dieser Anschauung stehend, eine plausible Deutung des Verhaltens von Hydroxyden als Säuren und Basen erhält. In Fig. 19 geben die gestrichelten Kreise die Stellen der elektrolytischen Spaltung an.

Während in der KOH-Molekel das negativ geladene Sauerstoffatom sich gemeinsam mit dem positiv geladenen Wasserstoffatom von dem K^+ loslöst und eine andere Spaltung nicht eintritt, kann das $Al(OH)_3$ sowohl als Basis wie als Säure auftreten und H_2SO_4 lediglich als Säure. Der sich vom Kalium zum Schwefel stark erhöhende Säurecharakter der Verbindung hängt offenbar mit der Zunahme der Ladung des positiven Kernatoms zusammen. Je größer die Ladung, desto schwerer kann der negativ geladene Sauerstoff sich abtrennen; die Dissoziation des H^+ vom Sauerstoff ist dann der leichter erfolgende Vorgang. Daneben spielt noch die spezielle Konstitution des Kernatoms eine Rolle, denn beim Eisenhydroxyd z. B. mit dem dreiwertigen Eisenkernatom sind säurebildende Eigenschaften nicht bekannt.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß die komplexen Ionen kunstvolle Gebilde darstellen mit vielen positiv und negativ geladenen Atomen. Stets ist daran zu denken, daß, wenn hier ein Pt-Atom mit vier positiven Ladungen verzeichnet ist, dieses Atom außerdem noch eine große Anzahl positiver Ladungen und die entsprechende Anzahl von Elektronen besitzt. Die Gesamtzahl der Elektronen und positiven Ladungen wird bei vielen Ionen sehr hoch sein. Die Wertigkeit der Ionen, von der wir gewöhnlich sprechen, bedeutet also lediglich die Differenz der positiven und negativen Ladungen, nicht etwa die gesamte Ladung.

Absolute Ionengeschwindigkeiten. Wir sind nach dem Vorgang von F. Kohlrausch imstande, die Geschwindigkeiten in *cm*/sec zu berechnen, mit denen sich die Ionen unter dem Einfluß eines bestimmten Potentialgefälles in wässeriger Lösung bewegen. Denken wir uns der Einfachheit halber wiederum zwei parallele Wände eines Gefäßes in beliebigem Abstande als unangreifbare Elektroden und dazwischen eine derartig konzentrierte Lösung, daß in jeder Schicht von 1 *cm* Dicke je ein Grammäquivalent positiver und negativer Ionen vorhanden sei. Die Spannung pro 1 *cm* sei bei Stromdurchgang 1 Volt. Betrachten wir nun eine solche 1 *cm* dicke Schicht. Ginge unter den genannten Umständen in der Zeiteinheit gerade die Elektrizitätsmenge $2F$ durch den Querschnitt, so legten bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit das positive und negative Ion des Elektrolyten je 1 *cm* in der Zeiteinheit zurück, besäßen also die

Geschwindigkeit 1. Denn das Hindurchgehen von $2\,F$ bedeutet, daß durch jeden Querschnitt je ein Grammäquivalent positiver und negativer Ionen gewandert, also auch eben soviel aus der Schicht heraus und in die Schicht hineingewandert sind. Da die Schicht überhaupt nur je ein Grammäquivalent enthalten hat, und eben soviel fortgewandert sind, so müßten die vor der Elektrolyse an dem äußersten Ende der Schicht vorhanden gewesenen Ionen die ganze Schicht, d. h. 1 *cm*, gerade durchmessen haben, sie müßten also, wie auch alle anderen Ionen, mit der Geschwindigkeit 1 gewandert sein. Da die Bewegungen der positiven Ionen in der einen Richtung gleichwertig sind den Bewegungen der negativen Ionen in der entgegengesetzten, so können wir die Geschwindigkeiten addieren und sagen, daß je ein Grammäquivalent positiver und negativer Ionen zusammen sich mit der Geschwindigkeit von 2 *cm* in der Sekunde bewegt hätten.

Die in der Zeiteinheit hindurchgegangene Elektrizitätsmenge, d. i. die Stromstärke J in Ampere, in obigem Beispiel $= 2 \cdot 96\,500$, gibt, dividiert durch F $(= 96\,500)$, unter den eben geschilderten Verhältnissen also die Geschwindigkeit in *cm*/sec, mit der sich die Ionen bewegen. Die Stromstärke ist nun $= \frac{\text{Potentialabfall}}{\text{Widerstand}}$, ferner ist $\frac{1}{\text{Widerstand}} =$ Leitfähigkeit, demnach, da der Potentialabfall $= 1$ Volt beträgt, ist $J =$ Leitfähigkeit in reziproken O h m. Die Leitfähigkeit unserer Schicht ist in diesem Falle die äquivalente Leitfähigkeit Λ, so daß $\frac{\Lambda}{96\,500}$ die Geschwindigkeit ergibt.

Haben die beiden Ionen verschiedene absolute Wanderungsgeschwindigkeiten, so teilen sie sich in die Gesamtgeschwindigkeit im Verhältnis jener. Chlorkalium hat bei 18° in ∞ verdünnter wässeriger Lösung die äquivalente Leitfähigkeit 130,1 (in reziproken Ohm), demnach ist die absolute Gesamtgeschwindigkeit der Ionen $= \frac{130{,}1}{96\,500} = 0{,}001\,348$; sie nehmen im Verhältnis von 64,2 : 65,3 hieran teil. Das Kaliumion legt demnach unter dem Potentialabfall von 1 Volt pro Zentimeter in der Sekunde 0,000 669, das Chlorion 0,000 679 *cm* in einer ∞ verdünnten Lösung zurück.

Aus den neuesten Werten für die Wanderungsgeschwindigkeiten in Leitfähigkeitseinheiten (siehe Seite 87) berechnen sich folgende absolute Wanderungsgeschwindigkeiten U_∞ und V_∞

für unendliche Verdünnung in wässeriger Lösung bei 18° nach den Gleichungen:

$$U_\infty = \frac{l_K}{96\,500} \text{ bez. } V_\infty = \frac{l_A}{96\,500}.$$

U_K	$= 0{,}000\,669$ *cm*/sec
U_{NH_4}	$= 0{,}000\,663$ „
U_{Na}	$= 0{,}000\,450$ „
U_{Li}	$= 0{,}000\,346$ „
U_{Ag}	$= 0{,}000\,562$ „
U_H	$= 0{,}003\,263$ „
V_{Cl}	$= 0{,}000\,679$ „
V_{NO_3}	$= 0{,}000\,639$ „
V_{ClO_3}	$= 0{,}000\,570$ „
V_{OH}	$= 0{,}001\,803$ „

In der Gleichung $\Lambda_\infty = l_K + l_A = K\,(U_K + V_A)$ wird also nach obigen Überlegungen der Proportionalitätsfaktor K durch die Zahl 96 500 dargestellt.

In nicht völlig dissoziierten Lösungen ergeben sich für die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen geringere Werte. Die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten ist nach obigen Auseinandersetzungen gleich $\frac{\Lambda_\varphi}{96\,500}$, wo Λ_φ die betreffende äquivalente Leitfähigkeit der Lösung bedeutet. Es ist eben nur noch ein Teil des Elektrolyten an der Wanderung beteiligt und dementsprechend die auf ein Grammäquivalent bezogene Wanderungsgeschwindigkeit verringert. Da $\Lambda_\varphi = \gamma\Lambda_\infty$ ist, so gilt für die einzelnen Ionen bei genügender Verdünnung die Beziehung $U = \gamma U_\infty$ und $V = \gamma V_\infty$, wo U und V die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten in der Lösung vom Dissoziationsgrad γ bedeuten.

Zerfällt der Elektrolyt in verschiedenwertige Ionen, so gelten dieselben Gleichungen, falls nur zwei Arten von Ionen auftreten. U und V bedeuten stets die auf ein Grammäquivalent bezogenen Ionengeschwindigkeiten.

Interessant ist es, daß diese Berechnungen einer direkten experimentellen Prüfung zugänglich sind, die nach dem Vorgange von Lodge sorgfältig von Whetham, Masson und später von Abegg-Steele[1]) ausgeführt worden ist und eine erfreuliche Bestätigung geliefert hat. Ersterer hatte schon durch

[1]) Z. f. Physik. Chem. **11**, 220. 1893; **29**, 501. 1899; Z. f. Elektroch. **7**, 618. 1901; Z. f. physik. Chem. **40**, 699 und 737. 1902; Z. f. physik. Chem. **57**, 110. 1907. Siehe auch Lewis, J. Am. Chem. Soc. **32**, 862. 1910 und von Laue, Z. f. anorg. Chem. **93**, 329. 1915.

vorläufige Versuche, indem er eine mit Phenophthalein-Natrium versetzte Chlornatriumlösung in verdünnter Gallerte verwandte, sie mit Säurelösung in Berührung brachte und die durch das Hindurchleiten des Stromes bewirkte fortschreitende Entfärbung des Indikators beobachtete, die Geschwindigkeit des Wasserstoffions (das eben die Entfärbung bewirkte) beobachtet, die Resultate jedoch nicht richtig gedeutet. W h e t h a m verbesserte die Methode und bestimmte die Geschwindigkeit des komplexen Kupferions in ammoniakalischer Lösung, des Chlor- und Bichromations ($Cr_2O_7^{--}$). Er verfuhr in der Weise, daß er in einer Röhre zwei Lösungen mit einem gemeinsamen Ion und gleichem spezifischen Widerstand, z. B. eine verdünnte Kaliumbichromat- und eine entsprechende Kaliumkarbonatlösung, übereinanderschichtete (die dichtere nach unten), und er konnte aus der beobachteten Geschwindigkeit, mit der sich die Farbgrenze verschob, unter Berücksichtigung des Potentialabfalles pro Zentimeter in der Lösung die absolute Wanderungsgeschwindigkeit des gefärbten Ions experimentell ermitteln.

A b e g g - S t e e l e zeigten, daß die Wanderung der Ionen auch in völlig farblosen Lösungen beobachtet werden kann, da die verschiedene optische Dichte schon genügt, um die Grenzen zweier Elektrolyte erkennbar zu machen. Sie erzeugten nach M a s s o n eine stabile Grenze dadurch, daß sie die beiden Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion so anordneten, daß bei Stromdurchgang das langsam wandernde, nicht gemeinsame Ion nachfolgte, z. B. $Li^+Cl^- \underline{\quad|} \rightarrow K^+Cl^-$; der spezifische Widerstand der ersten Lösung sollte in diesem Falle keineswegs gleich dem der zweiten sein, nur durfte er mit Rücksicht auf die J o u l e sche Wärme nicht allzu große Werte annehmen. Bei dieser Anordnung wird die Grenze automatisch scharf erhalten, indem die beweglicheren vorderen Ionen, falls sie durch Diffusion in die hintere Lösung geraten, durch das dortige stärkere Potentialgefälle bald wieder nach vorn geschafft werden; das Umgekehrte geschieht mit den fortdiffundierten langsameren Ionen. K^+ und Li^+ bewegen sich mit gleicher Geschwindigkeit, die durch optische Beobachtung der scharfen Grenze gemessen wird. Kennt man noch das Potentialgefälle in den beiden Schichten, so lassen sich die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten von K^+ und Li^+ berechnen.

Diese Versuche über die direkte Messung der absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten stellen gewissermaßen die Fortsetzung und Erweiterung der schon von D a v y angestellten und auf Seite 39 beschriebenen Versuche dar. Letzterer konnte nur infolge falscher Annahme über die Ionen das gewünschte Ziel, die Beobachtung der Wanderung, nicht erreichen.

Bemerkenswert ist, daß negative Kolloide von Gold, Platin, Ferriferrocyanid und eine mikroskopische Suspension von Quarz nach Whitney und Blake[1]) beim Potentialgefälle 1 eine Anfangsgeschwindigkeit von 0,0004 bis 0,0005 *cm* in der Sekunde zeigen, also nahezu die des ClO_3^-. Eine gleiche Geschwindigkeit hat man bei Gasblasen bis zu 0,2 *mm* Durchmesser beobachtet. Der auf S. 108 erörterte Satz von Hevesy, nach dem Elektrizitätsträger (Ionen, Kolloide usw.) bestrebt sind, sich zu einem annähernd konstanten Potential aufzuladen, liefert die Erklärung dafür.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß sich aus den absoluten Ionengeschwindigkeiten leicht der Diffusionskoeffizient D eines völlig dissoziierten Elektrolyten berechnen läßt, d. h. die Salzmenge, welche in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes bei dem Gefälle 1 der Äquivalentkonzentration hindurchgeht. Es gilt die Gleichung: $D = \frac{2 U_\infty V_\infty}{U_\infty + V_\infty} R T$[2]).

Elektrolytischer Reibungswiderstand. Nach Berechnung der absoluten Wanderungsgeschwindigkeit können wir jetzt leicht den Reibungswiderstand der Ionen finden[3]), indem wir ihn auffassen als eine der Bewegung entgegengerichtete Kraft, die der Geschwindigkeit proportional ist. Nennen wir die Kraft, welche auf ein Grammäquivalent einer bestimmten Ionenart wirken muß, um ihr in wässeriger Lösung die Geschwindigkeit 1 *cm*/sec zu verleihen, Kr, so ist die Kraft, unter deren Einfluß sich das Grammäquivalent mit der Geschwindigkeit U_∞ bewegt, $Kr \cdot U_\infty$, und die mechanische Arbeit, die in der Sekunde aufgewandt werden muß, = Kraft × Weg = $Kr \cdot U_\infty \times U_\infty$, weil U_∞ ja der in einer Sekunde zurückgelegte Weg ist. Die elektrische Arbeit ist, da U_∞ die Geschwindigkeit bei einem Potentialabfall von 1 Volt pro Zentimeter bedeutet, = 1 Volt × 96 500 U_∞ Amperesekunden = 984 107 U_∞ *kg* · *cm*. Demnach $Kr \cdot U_\infty \times U_\infty = 984\,107\, U_\infty$ und

$$Kr = \frac{984\,107}{U_\infty},$$

oder auf 1 Gramm des Ions bezogen, wenn A das Äquivalentgewicht ist:

$$Kr = \frac{984\,107}{U_\infty \cdot A}\ kg.$$

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. **26,** 1339. 1904. Über Leitfähigkeit von Kolloiden siehe Nordenson, Kolloid.-Z. **16,** 65. 1915.

[2]) Nernst, Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl., S. 426. 1921.

[3]) Wied. Ann. **50,** 385. 1893.

Für Wasserstoff in völlig dissoziierter Lösung erhalten wir z. B. $Kr = 300 \cdot 10^6$ *kg*, eine ungeheure Kraft, die aber mit den Ergebnissen anderer Berechnungen im Einklang ist, und durch die große Zerteilung eines Grammions Wasserstoff erklärt wird. Man hat berechnet, daß ein Grammatom aus $0{,}61 \cdot 10^{24}$ Atomen besteht; 1 Wasserstoffion besitzt demnach die Masse von $1{,}65 \cdot 10^{-24}$ *g* und die Ladung von $1{,}59 \cdot 10^{-19}$ Coulomb, eine Größe, die als das Elementarquantum der Elektrizität bezeichnet wird. Die gleiche Ladung in Form von negativer Elektrizität trägt das Elektron. Man möchte annehmen, daß der Wert für das Elementarquantum kein Mittelwert ist, und jedes Elektron bzw. einwertige Ion genau die gleiche Ladung trägt. Der höchst auffallende Befund von Ehrenhaft, nach dem die Ladung eines einzelnen Teilchens kleiner als das Elementarquantum erscheint, ist allerdings noch nicht völlig aufgeklärt.

Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz $\frac{\Lambda\varphi^2}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda\varphi)\,\varphi} = c$ sollte in dieser Form bei genügender Verdünnung für alle Elektrolyte gültig sein, die aus zwei gleichwertigen Ionen bestehen. Aus der schon früher erwähnten Tatsache, daß sich auch die schwächeren zwei- und mehrbasischen Säuren ihm fügen, folgt, daß diese zuerst nur ein Wasserstoffatom abspalten, während die übrigen Wasserstoffatome am einwertigen negativen Ion bleiben. Erst später erfolgt dann weitere Wasserstoffionbildung, indem zugleich das negative Radikal seine Wertigkeit erhöht.

Für starke, aus zwei einwertigen Ionen bestehende Elektrolyte, die Neutralsalze, die Mineralsäuren und die anorganischen Basen konnte man zunächst die Gültigkeit obigen Gesetzes auch in verdünnten Lösungen nicht nachweisen. Erst Drucker[1]) gelang es, zu zeigen, daß Tribenzylmethylammoniumchlorid und -bromid sowie Kaliumbromid bei Verdünnungen größer als 0,02 *n* dem Gesetz folgen, wenn man nur richtige Leitfähigkeitswerte in die Formel einsetzt; und Roth[2]) konnte mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus Gefrierpunktsbestimmungen folgern, daß für eine ganze Reihe stark dissoziierter Salze oberhalb jener Verdünnungsgrenze das Gesetz ebenfalls gültig ist. Neuerdings konnte Drucker[3]) auch für Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure und

[1]) Z. f. Elektroch. **18**, 562. 1912; **19**, 8 u. 797. 1913. Siehe auch Wegscheider, Monatsh. f. Chem. **39**, 84. 1918.

[2]) Z. f. physik. Chemie **79**, 599. 1912. Siehe auch Goebel, Z. f. physik. Chem. **89**, 49. 1915.

[3]) Z. f. physik. Chem. **96**, 381. 1920.

deren neutrale Thallium- und Kaliumsalze feststellen, daß die verdünnten Lösungen unterhalb 0,04 molarnormal dem Massenwirkungsgesetz folgen, zum Teil auch oberhalb dieser Grenze. Bei höheren Konzentrationen gilt das Gesetz nicht mehr; es dürfte dies mit der starken Hydratation der Ionen und in manchen Fällen mit dem Vorhandensein von komplexen Molekeln und Ionen zusammenhängen[1]). So hat man z. B. bei Lithiumsalzen, die ja eine Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl zeigen, Anlaß zu einer solchen Annahme[2]). Man kann auch für solche höheren Konzentrationen der Anschauung von Ghosh[3]) Berechtigung einräumen, nach der infolge der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen aufeinander nicht alle Ionen, sondern nur ein Teil genügende Bewegungsfreiheit besitzt, um sich an der Leitung zu beteiligen und den entsprechenden höheren osmotischen Druck auszuüben. Ghosh kommt bei der mathematischen Durchführung dieses Gedankens zu Formeln, die er durch das Experiment bestätigt findet. Alle Abweichungen lediglich von diesem Gesichtspunkt aus erklären zu wollen, erscheint nicht ohne Bedenken. Andere Forscher, wie Bjerrum[4]), gehen sogar soweit, bei allen starken Elektrolyten vollständige Dissoziation anzunehmen. Eine völlige Klärung der Angelegenheit steht noch aus.

Für einen Elektrolyten, der nicht zwei gleichwertige, sondern verschiedenwertige Ionen liefert, gilt obige Formel natürlich nicht, doch können wir leicht für alle derartige Fälle eine entsprechende Gleichung ausfindig machen, da der Dissoziationsgrad durch die Beziehung $\gamma = \frac{\lambda\varphi}{\lambda_\infty}$ auch hier dargestellt wird, solange wenigstens die Ionenbeweglichkeit unabhängig von der Konzentration bleibt. Für eine Säure H_2R z. B., die lediglich in 2 H^+ und R^{--} dissoziiert, müßte bei genügender Verdünnung der Ausdruck

$$\frac{\left(\frac{2\gamma}{\varphi}\right)^2 \cdot \frac{\gamma}{\varphi}}{\frac{1-\gamma}{\varphi}} \quad \text{a. daher auch} \quad \frac{\gamma^3}{(1-\gamma)\varphi^2} = \frac{\lambda\varphi^3}{\lambda_\infty^2(\lambda_\infty - \lambda_\varphi)\varphi^2}$$

konstant sein. Tatsächlich dürfte eine solche Konstante nur in Verdünnungen zu finden sein, die dem Experiment nicht mehr zugänglich sind. Bei geringeren Verdünnungen, in denen noch

---

[1]) W. Biltz, Z. f. physik. Chem. **40**, 185. 1902.

[2]) Auf einen weiteren Grund für die Nichtgültigkeit des Gesetzes weist Walden (Chem. Centralbl. **1913**, I, 587) hin.

[3]) Transact. Chem. Soc. **118**, 450, 627, 707, 790. 1918.

[4]) Z. f. Elektroch. **24**, 321. 1918; Z. f. anorg. Chem. **109**, 275. 1920.

Messungen vorgenommen werden können, ist stufenweise Dissoziation vorhanden, d. h. wir haben es mit (mindestens) drei verschiedenartigen Ionen zu tun, und für solche Fälle gilt nicht mehr die Beziehung $\gamma = \frac{\lambda_\varphi}{\lambda_\infty}$, und demnach auch kein nach obigem Schema aufgestelltes Verdünnungsgesetz[1]).

Einzelne empirische Regeln. Für die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit der Neutralsalze mit der Verdünnung ist von Ostwald eine empirische Regel gefunden worden, mit deren Hilfe man die Basizität einer Säure und sodann auch den Grenzwert Λ_∞ berechnen kann, was für solche Salze, die etwa bei zu großer Verdünnung hydrolytische Spaltung erleiden, wünschenswert ist[2]). Es hat sich gezeigt, daß die äquivalente Leitfähigkeit der Natriumsalze aller einbasischen Säuren von φ (Volum in *ccm*) = 32 000 bis φ = 1 024 000 um 10—11 Einheiten, die der zweibasischen um rund 21, die der dreibasischen um rund 32 usw. zunimmt. Bezeichnet man diese Zunahme mit $\triangle$ und mit n die Wertigkeit der Säure, so ist $n = \frac{\triangle}{10{,}6}$. Folgende Werte für $\triangle$ wurden gefunden:

	$\triangle$
Nikotinsaures Natrium	11,1 = 1 · 11,1
Chinolinsaures Natrium	21,0 = 2 · 10,5
Pyridintrikarbonsaures Natrium . . .	32,3 = 3 · 10,8
Pyridintetrakarbonsaures Natrium . .	42,9 = 4 · 10,7
Pyridinpentakarbonsaures Natrium . .	53,3 = 5 · 10,7.

Anderseits kann man bei bekannter Basizität aus der Größe obiger Differenz schließen, ob in dem untersuchten Gebiet Hydrolyse vorliegt. Haben wir es z. B. mit dem Salz einer schwachen Säure zu tun, wie Cyankalium, so treten bei steigender Verdünnung CN^- mit den H^+ des Wassers (siehe nächstes Kapitel) immer mehr zu nicht dissoziierter HCN zusammen und an Stelle der CN^- treten die ebenfalls aus dem Wasser stammenden OH^-. Der schließliche Erfolg der Verdünnung ist also der, daß die Konzentration der OH^- im Vergleich zu der der CN^- höher geworden ist, und die Äquivalentleitfähigkeit der Lösung infolge der größeren Wanderungsgeschwindigkeit der ersteren stärker als unter normalen Umständen wächst. Haben wir es mit dem Salz einer schwachen Base und einer starken Säure zu tun, so verläuft der Vor-

---

[1]) Näheres über ternäre Elektrolyte findet man bei Jellinek, Z. f. physik. Chem. **76**, 257. 1911.

[2]) Z. f. physik. Chem. **1**, 109 und 529. 1887; **2**, 901. 1888; siehe auch R. Lorenz, Z. f. anorg. Chem. **108**, 81. 1919.

gang analog, nur daß an Stelle der positiven Baseionen unter Bildung von nicht dissoziierter Base die schnellwandernden H^+ treten.

Auch den Grad der Hydrolyse, d. h. den Anteil des in Basis und Säure gespaltenen Salzes, kann man aus solchen Messungen berechnen. Handelt es sich z. B. um die Bestimmung der Hydrolyse einer 0,1 *n* Lösung von Natriumacetat, so ermittelt man zuerst die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösung und sodann die derselben Lösung, wenn das Salz nicht hydrolysiert ist. Man erhält letztere durch Hinzufügen von reiner Essigsäure, eventuell nach Abzug einer kleinen Korrektion für die geringe Leitfähigkeit dieses Zusatzes. Wäre das reine Salz vollständig hydrolytisch gespalten, so wäre die Leitfähigkeit obiger 0,1 *n* Lösung gleich der einer 0,1 *n* Lösung von Natronlauge. Danach ergibt sich der Hydrolysengrad als der Quotient aus der Differenz der spezifischen Leitfähigkeiten der 0,1 *n* Lösung des Salzes in hydrolytisch gespaltenem und in nicht hydrolytisch gespaltenem Zustande und der Differenz der spezifischen Leitfähigkeit von 0,1 *n* Natronlauge und 0,1 *n* nicht hydrolysierter Salzlösung.

Bei dieser Berechnung ist eine stillschweigende Voraussetzung für das Verhalten gemischter Lösungen gemacht worden, von der erst später die Rede sein wird; außerdem ist davon ausgegangen, daß 0,1 *n* nicht hydrolysierte Salz- und Basislösungen nahezu gleichen Dissoziationsgrad besitzen[1]).

Für die stark dissoziierten Neutralsalze hat sich in weitem Umfange folgende Beziehung als gültig erwiesen, wenn Λ_φ nicht mehr weit von Λ_∞ entfernt ist:

$$\Lambda_\infty - \Lambda_\varphi = n_1 \cdot n_2 \cdot C_\varphi$$
$$\Lambda_\infty = n_1 \cdot n_2 \cdot C_\varphi + \Lambda_\varphi .$$

n_1 und n_2 bedeuten die Wertigkeit des Anions bzw. des Kations, C eine allen Elektrolyten gemeinsame und von der Verdünnung abhängige Konstante. Ist C ein für allemal an einem Elektrolyten, dessen $\Lambda_\varkappa$ bekannt ist, für verschiedene Verdünnungen bestimmt, so kann für andere Elektrolyte aus der Kenntnis von n_1 und n_2 sowie der äquivalenten Leitfähigkeit bei einer Verdünnung, für die C bekannt ist, leicht $\Lambda_\varkappa$ berechnet werden. Setzt man $n_1 \cdot n_2 \cdot C_\varphi = d_\varphi$, so ist:

$$\Lambda_\infty = d_\varphi + \Lambda_\varphi .$$

Bredig (l. c.) hat die Werte von d_φ für die in Betracht kommenden Wertigkeitsprodukte und Verdünnungen bei 25° in einer kleinen Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Dhar, Z. f. anorg. Chem. **85**, 198. 1914.

Leitfähigkeit, Dissoziationsgrad und Konstitution des Wassers. Einfluß der Belichtung. Chemische Aktivität. Hydroperoxyd. Wir haben bisher angenommen, daß die in wässerigen Lösungen beobachtete Leitfähigkeit ausschließlich dem gelößten Stoff zuzuschreiben ist und das Wasser selbst die Leitfähigkeit Null zeigt. Dies ist nun, streng genommen, nicht der Fall; das Wasser ist ebenfalls, wenn auch zum sehr geringen Teil, in seine beiden Ionen H^+ und OH^- gespalten und nimmt deswegen ein wenig an der Leitfähigkeit teil. Für die gewöhnlichen Leitfähigkeitsbestimmungen kommt diese Leitfähigkeit des Wassers freilich in keiner Weise in Betracht. Dagegen können die Verunreinigungen des Wassers, Spuren von Salzen, Säuren oder Basen, die nur äußerst schwierig zu entfernen sind, beträchtliche Fehlerquellen bilden, namentlich wenn es sich um die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen handelt; und es ist in solchen Fällen notwendig, die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers selbst zu prüfen und eventuell Korrekturen anzubringen. Die spezifische Leitfähigkeit guten destillierten Wassers ist 1 bis $2 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Durch Belichtung mit Becquerelstrahlen wird sie kaum merklich geändert. Auch Salzlösungen oder fluoreszierende Farbstofflösungen zeigen bei Belichtung mit prismatisch zerlegtem Bogenlicht in keinem Teile des Spektrums eine Widerstandsänderung.

Was die Größe der Leitfähigkeit des wirklich reinen Wassers anbelangt, so sind von Kohlrausch Versuche zur Beantwortung dieser Frage angestellt worden. Er hat schließlich in Gemeinschaft mit Heydweiller für Wasser, das mit peinlichster Sorgfalt gereinigt war, als spezifische Leitfähigkeit (in reziproken Ohm) gefunden[1]):

$$\varkappa \begin{cases} = 0{,}01 \cdot 10^{-6} \text{ bei } 0^\circ \\ = 0{,}038 \cdot 10^{-6} \text{ „ } 18^\circ \\ = 0{,}17 \cdot 10^{-6} \text{ „ } 50^\circ \end{cases}$$

„1 *mm* dieses Wassers hat bei 0° einen Widerstand wie ein 40 Millionen Kilometer langer Kupferdraht von gleichem Querschnitt, den man also tausendmal um die Erde legen könnte."

Aus besonderen hier nicht näher zu erörternden Gründen ist es wahrscheinlich, daß dieser experimentell gefundene Wert der tatsächlichen Leitfähigkeit des Wassers nahe kommt.

Auf Grund dieses Befundes können wir leicht den Dissoziationsgrad des Wassers ausrechnen. Die Leitfähigkeit eines Wasserwürfels von 1 *cm* Kantenlänge ist, wie obige Tabelle lehrt, bei 18° = $0{,}038 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Die Leitfähigkeit von einem

---

[1]) Kohlrausch und Heydweiller, Z. f. physik. Chem. **14**, 317. 1894; Heydweiller, Ann. d. Physik (4) **28**, 503. 1909.

Liter dieses Wassers, zwischen Elektroden von 1 *cm* Entfernung gebracht, würde 10^3 mal so groß, demnach $= 0{,}038 \cdot 10^{-3}$ sein. Wären in diesem Wasser je ein Grammäquivalent Wasserstoff- und Hydroxylionen vorhanden, so würde seine Leitfähigkeit gleich 489 rez. Ohm sein. Denn nach unseren früheren Auseinandersetzungen kommt einem Grammäquivalent Wasserstoffionen zwischen zwei 1 *cm* entfernten Elektroden die Leitfähigkeit 315 und einem Grammäquivalent Hydroxylionen die Leitfähigkeit 174 zu. Wäre 489 als Leitfähigkeit gefunden worden, so würde das Wasser in bezug auf die Wasserstoff- und Hydroxylionen $^1/_1$ normal sein, nun ist $0{,}038\ 10^{-3}$ gefunden, folglich ist die Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen $= \frac{0{,}038 \cdot 10^{-3}}{489} = 0{,}78 \cdot 10^{-7}$ normal, d. h. 1 *g* Wasserstoffionen und 17 *g* Hydroxylionen sind in etwa 13 Millionen Liter Wasser enthalten. Mit steigender Temperatur nimmt der Dissoziationsgrad des Wassers zunächst zu, oberhalb 200° scheint wieder eine Abnahme einzutreten[1]). Zu beachten ist, daß auch die Konstitution des nicht dissoziierten Wassers sich ändert: bei tiefen Temperaturen ist es als stark polymerisiert zu betrachten, Steigerung der Temperatur wirkt aufspaltend. Man hat Grund zur Annahme, daß die beiden Wasserstoffatome mit dem Sauerstoffatom nicht auf einer geraden Linie liegen, sondern in Dreiecksform angeordnet sind, und kann sich vorstellen, daß eine einfache Wassermolekel einen Dipol bildet; bei fortschreitender Polymerisation lagern sich je zwei Dipole derart aneinander, daß sie sich in ihrer elektrischen Wirkung nach außen kompensieren[2]).

Das Produkt der H^+ und OH^- Konzentrationen in Wasser $= 0{,}61 \cdot 10^{-14}$ bei 18° stellt die Dissoziationskonstante des Wassers vor, wenn man die molekulare Konzentration des nicht dissoziierten Wassers gleich eins setzt. Versteht man, wie gewöhnlich, unter molekularer Konzentration die Anzahl Mol in einem Liter, so ist obiger Zahlenwert noch mit rund 55,5 zu dividieren.

Interessant ist, daß sehr gereinigtes Wasser chemisch wenig aktiv ist, wie ein von Baker[3]) angegebener Versuch zeigt. Bringt man nämlich Natriumamalgam in gewöhnliches destilliertes Wasser und in Wasser, das aufs sorgfältigste gereinigt ist, so tritt in ersterem sofort eine heftige Gasentwicklung ein, während in letzterem zunächst überhaupt keine, nach einigen Minuten nur

---

[1]) A. A. Noyes und Mitarbeiter. Z. f. physik. Chem. **73,** 20. 1910.
[2]) Siehe Diskussion Z. f. Elektroch. **26,** 504, 507, 513. 1920.
[3]) Transactions of the Farad. Soc. **6,** 119. 1910. J. of the Chem. Soc. London **103,** 2060 und 2071. 1913.

eine äußerst schwache Entwicklung zu bemerken ist. Die Ursache ist in Erscheinungen der Überspannung zu suchen, auf die wir im Kapitel „Elektrolyse und Polarisation" zu sprechen kommen.

Die andere Verbindung des Wasserstoffes mit Sauerstoff, das Hydroperoxyd H_2O_2, stellt eine schwache Säure dar, die in H^+ und HO_2^- dissoziiert. Der Wert für die erststufige Dissoziationskonstante ist zu $K = 0{,}67 \cdot 10^{-12}$ bei 0° und $2{,}4 \cdot 10^{-12}$ bei 25° bestimmt worden[1]).

Sowohl bei Wasser wie bei Hydroperoxyd liegt die Möglichkeit einer zweitstufigen Dissoziation vor, denn das OH^- kann in $H^+ + O^{--}$ und das HO_2^- in $H^+ + O_2^{--}$ (vielleicht auch in $OH^+ + O^{--}$) dissoziieren. Über diese Dissoziationen, die jedenfalls sehr klein sind, ist nichts Näheres bekannt.

Ob in konzentrierteren Salzlösungen Änderungen des Dissoziationsgrades des Wassers eintreten, darüber liegen widersprechende Äußerungen vor[2]).

Übersättigte Lösungen. Man hat lange Zeit die Vorstellung gehabt, daß eine übersättigte Lösung ein besonderes und anderes Verhalten zeigen müßte als eine gesättigte und ungesättigte Lösung. In der Tat kommt aber den übersättigten Lösungen keine neue Eigenschaft zu. Leitfähigkeitsbestimmungen geben hierüber Aufschluß. Trägt man in einem Koordinatensystem auf der Abszisse die spezifischen Leitfähigkeiten und auf der Ordinate die Konzentrationen auf, so erhält man, konstante Temperatur vorausgesetzt, eine stetige Kurve, die an dem Sättigungspunkte keinerlei Knick aufweist.

Temperaturkoeffizient. Dissoziationswärme. Die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur erfolgt nach Kohlrausch nahezu linear und läßt sich durch folgenden, häufig für weite Gebiete gültigen Ausdruck darstellen: $c = \frac{1}{\varkappa_0} \cdot \frac{\varkappa_2 - \varkappa_1}{t_2 - t_1}$.

Hier sind $\varkappa_2$ und $\varkappa_1$ die Leitfähigkeiten bei den Temperaturen t_2 und t_1; c heißt der Temperaturkoeffizient und ist, wie ersichtlich, die Änderung des Leitvermögens pro Grad Temperaturdifferenz, ausgedrückt in Bruchteilen des Leitvermögens $\varkappa_0$ bei einer bestimmten Temperatur. Häufig wählt man 18° als diese Temperatur, so daß dann die Formel lautet: $c = \frac{1}{\varkappa_{18}} \cdot \frac{\varkappa_2 - \varkappa_1}{t_2 - t_1}$.

Es hat sich für alle bisher genauer untersuchten stark dissoziierten Elektrolyte, die aus einwertigen Ionen bestehen, die

[1]) Joyner, Z. f. anorg. Chem. **77**, 103. 1912.

[2]) Poma und Tanzi, Z. f. physik. Chem. **79**, 55. 1912; Palmaer und Melander, Z. f. Elektroch. **21**, 418. 1915.

Gesetzmäßigkeit ergeben, daß solche mit kleiner äquivalenter Leitfähigkeit größere, mit größerer Leitfähigkeit kleinere Temperaturkoeffizienten haben, und Kohlrausch[1]) hat daraus die Beziehung abgeleitet, daß der Temperaturkoeffizient einwertiger Ionen eine Funktion ihrer Beweglichkeit ist (d. h. die schneller wandernden einen kleineren, die langsamer wandernden einen größeren Temperaturkoeffizienten haben). Daraus folgt, daß das Verhältnis der Ionenbeweglichkeit sich mit wachsender Temperatur der Eins nähert, in Übereinstimmung mit der auf Seite 69 gemachten Angabe, daß die Überführungszahl mit steigender Temperatur 0,5 näher rückt.

Was nun die Größe des Temperaturkoeffizienten anlangt, so beträgt er bei mittlerer Temperatur für verdünnte Salzlösungen etwa 0,020 bis 0,023, für Säuren 0,009 bis 0,016, für Ätzalkalien 0,019 bis 0,020. Es ändert sich also die Leitfähigkeit hier bei einer Temperaturdifferenz von 1° um ca. 1 bis 2,5%, woraus die Wichtigkeit der Temperaturkonstanz bei Leitfähigkeitsmessungen hervorgeht.

Bei Steigerung der Konzentration pflegt der Temperaturkoeffizient zuerst ein wenig ab- und dann zuzunehmen.

Mit Hilfe des Ausdruckes $l_t = l_{18}[1 + \alpha\,(t - 18) + \beta\,(t - 18)^2]$ kann man bei Kenntnis von α und l_{18} für ein bestimmtes Ion die Wanderungsgeschwindigkeit dieses Ions für andere (nicht zu weit von 18° abliegende) Temperaturen l_t berechnen. β ist aus α berechenbar zufolge der Beziehung $\beta = 0{,}0163\,(\alpha - 0{,}0174)$. Die Werte von l_{18} sind auf Seite 87 gegeben, die von α enthält nachstehende Tabelle; dieselben sind dem Buche „Das Leitvermögen der Elektrolyte" von Kohlrausch und Holborn, 2. Auflage 1916, entnommen.

	$\alpha \cdot 10^4$		$\alpha \cdot 10^4$		$\alpha \cdot 10^4$		$\alpha \cdot 10^4$
H^+	154	JO^-_3	234	Cl^-	216	$^1/_2Sr^{++}$	247
OH^-	174	F^-	238	K^+	217	$^1/_2Zn^{++}$	254
NO_3^-	205	$C_2H_3O_2^-$	238	NH_4^+	222	$^1/_2Mg^{++}$	256
J^-	213	$^1/_2Ba^{++}$	239	$^1/_2SO_4^{--}$	227	Li^+	265
Rb^+	214	$^1/_2Pb^{++}$	240	Ag^+	229	$^1/_2CO_3^{--}$	270
ClO_3^-	215	Na^+	244				

[1]) Sitzungsbericht der Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. Physik.-Mathem. Kl. **26,** 572. 1902. Temperaturkoeffizienten wässeriger Lösungen findet man ferner bei Clausen, Ann. d. Phys. **37,** 51. 1912 und in ausgedehntem Maße nebst verschiedenen Beziehungen bei Jones und seinen Mitarbeitern Am. Chem. J. **34** bis **50.** 1904 bis 1913.

[2]) Sitzungsberichte **42,** 1031. 1901.

Von Noyes[1]) und seinen Mitarbeitern sind Leitfähigkeitsmessungen bei Temperaturen bis über 300° ausgeführt worden. Aus diesen Messungen hat von Hevesy[2]) berechnet, daß die Beweglichkeiten der H^+ und OH^- bei hohen Temperaturen denen der anderen Ionen nahe kommen; der Grund dafür wird in der mit steigender Temperatur zunehmenden Hydratisierung der beiden Ionen gesehen. Nach diesem Befund erübrigt sich die Annahme einer Leitung nach Grotthußscher Art (S. 188).

Mit Ausnahme der H^+ und OH^- besteht zwischen der Fluidität des Wassers (f) und den Ionenbeweglichkeiten in unendlicher Verdünnung die Beziehung $l = k_1 f^m$, wo k_1 und m (zwischen 0,81 und 1,00) für jedes Ion besondere von der Temperatur unabhängige Konstanten sind. Auch für andere Lösungsmittel scheint die gleiche Beziehung zu gelten, nur wechseln die Konstanten dann ihre Werte; wir kommen auf diesen Punkt noch zurück. Da die Gleichung für ein weites Temperaturgebiet gilt, so steht also die Änderung der Leitfähigkeit bei Änderung der Temperatur in engem Zusammenhang mit der Änderung der Fluidität des Wassers bzw. ihres reziproken Wertes, der innerenReibung (η).

Diese Tatsache wird verständlich, wenn man annimmt, daß sich die Ionen mit einer Wasserhülle bewegen, ein Schluß, zu dem wir bereits durch Überführungsversuche gekommen sind.

Der Wert $\frac{l}{f}$ bzw. $l \cdot \eta$ ist mit Änderung der Temperatur mehr oder weniger veränderlich; man versucht, diesen Umstand durch einen Wechsel des Hydratationszustandes zu erklären, der auch von der Änderung der Konstitution des Wassers (S. 121) in gewissem Grade abhängig sein wird.

Eine andere Erklärung gibt Lenard[3]). Er hält das ungefähre Zusammenfallen der Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung des Wassers und der Ionenbeweglichkeiten für zufällig und schreibt die Zunahme der Ionenbeweglichkeit mit steigender Temperatur „nicht der Abnahme der (bei der Kleinheit der Ionen gar nicht maßgeblichen) inneren Reibungskonstanten des Mediums" zu, sondern größtenteils der Verkleinerung der Ionen durch thermisches Abdissoziieren der angelagerten Wassermolekeln. Eine Bestätigung seiner Ansicht sieht er darin, daß der Temperaturkoeffizient der einzelnen Ionen mit steigender Größe des von ihm

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **46,** 323. 1903; The electrical conductivity of aqueous solutions. Washington, Carnegie Inst. 1907; J. Am. Chem. Soc. **31,** 1010. 1909. Z. f. physik. Chem. **70,** 335. 1910.

[2]) Z. f. Elektroch. **27,** 21. 1921.

[3]) Ann. d. Physik. (4) **61,** 718. 1920.

für Zimmertemperatur berechneten Hydratationszustandes wächst. Denn je größer die ursprüngliche Hydratation ist, um so größer wird die Verkleinerung der Ionen beim Erhitzen sein können.

Was schließlich das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten anlangt, so ist bemerkenswert, daß im Gegensatz zu den Leitern erster Klasse meistens positive, selten negative Werte vorkommen, d. h. die Leitfähigkeit nur selten mit steigender Temperatur abnimmt. Die Leitfähigkeit einer Lösung ist abhängig von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und ihrer Anzahl. Die Wanderungsgeschwindigkeit ihrerseits hängt von der Größe des Reibungswiderstandes ab, den die Ionen durch das Wasser erfahren. Nun haben wir soeben die enge Beziehung zwischen Ionenleitfähigkeit und innerer Reibung kennen gelernt, und da die letztere mit steigender Temperatur stark abnimmt, so müßten wir erwarten, daß, käme nur die innere Reibung in Betracht, die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur stets zunähme. Eine Leitfähigkeitsverminderung ist demnach nur denkbar, wenn die Anzahl der Ionen derart verkleinert wird, oder mit anderen Worten, die Dissoziation mit steigender Temperatur derart zurückgeht, daß der Einfluß der verminderten Reibung überkompensiert wird. Für manchen dürfte dieser Schluß im ersten Augenblick etwas Befremdendes haben; die Vorstellungen der kinetischen Gastheorie führen leicht zu der Ansicht, daß mit steigender Temperatur stets eine weitergehende Dissoziation erfolgt. Nach der Energetik ist dies jedoch keineswegs der Fall; es läßt sich vielmehr voraussagen, daß in bestimmten Fällen mit steigender Temperatur ein Rückgang der Dissoziation eintreten muß.

In der Energetik gilt folgender Satz: Ändern wir den Zustand eines im Gleichgewicht befindlichen Systems zwangsweise, so erfolgt die Herstellung des neuen Gleichgewichtszustandes in der Weise, daß dem Zwange entgegengewirkt wird. Erwärmen wir eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung eines Stoffes mit einem Überschuß an festem Stoff, so tritt der Vorgang ein, der eine Abkühlung hervorruft. Löst sich der Stoff (in der gesättigten Lösung) unter Abkühlung auf, so geht mehr davon in Lösung, löst er sich unter Erwärmen, so fällt er aus. Nach dem eben Gesagten müssen demnach alle Elektrolyte, bei denen mit steigender Temperatur eine Ionenverminderung stattfindet, und dazu gehören alle mit negativem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, negative Dissoziationswärme zeigen, wenn man die Wärmetönung, die beim Zusammentreten zweier Ionen zur nicht dissoziierten Molekel erfolgt, die Dissoziationswärme (widerspruchsvoll!) nennt und die in die Umgebung austretende Wärmemenge als positiv, die eintretende als negativ bezeichnet.

Wir haben eine Möglichkeit, die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen, in der Bestimmung der Dissoziationswärme selbst.

Nach der Dissoziationstheorie besteht der Neutralisationsvorgang beim Zusammenbringen einer starken Säure und einer starken Basis nur im Zusammentreten der H^+ der Säure und der OH^- der Basis zu nicht dissoziiertem Wasser. Wir haben ja schon gesehen, daß der Dissoziationsgrad des Wassers sehr gering ist, d. h. daß das Produkt der Wasserstoff- und Hydroxylionen einen sehr geringen Wert besitzt. Sowie OH^- und H^+ zusammentreffen, muß nach dem Massenwirkungsgesetz das Gleichgewicht zwischen dem Produkt ihrer Konzentrationen und der des nicht dissoziierten Wassers durch die dem reinen Wasser zukommende Dissoziationskonstante geregelt sein. Da in einer verdünnten wässerigen Lösung die Konzentration des nicht dissoziierten Wassers als (sehr nahe) konstant angesehen werden kann, so folgt, daß praktisch alle zum Wasser hinzukommenden H^+ und OH^- verschwinden müssen; denn der Wert des schon im reinen Wasser vorhandenen Ionenproduktes kann nicht geändert werden. Vor dem Vermischen von Base und Säurelösung haben wir Base-, OH-, Säure- und H-Ionen, nach dem Vermischen sind noch Base- und Säureionen vorhanden, die das (stark dissoziierte) Salz bilden; diese haben an dem Neutralisationsvorgang keinen Anteil genommen. Das Säure- und das Baseradikal spielen also keine Rolle, daher ist auch die Neutralisationswärme aller stark dissoziierten einsäurigen Basen und einbasischen Säuren gleich, und ihr Wert 14 617—48,5 $t°$ (Celsius) cal. stellt die Dissoziationswärme des Wassers dar, d. h. beim Zusammentreten von einem Grammäquivalent H^+ und einem Grammäquivalent OH^- zu nicht dissoziiertem H_2O werden bei 0° 14 617 cal. frei. Diese Dissoziationswärme darf nicht mit der verwechselt werden, die beim Zusammentritt von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf auftritt.

Neutralisieren wir eine nur teilweise dissoziierte Säure mit einer stark dissoziierten Base, so wird die Wärmetönung außer von der Dissoziationswärme des Wassers noch von der Dissoziationswärme der Säure abhängig sein. Es wird sein bei 0°:

$$N = 14\,617 - (1 - \gamma)\, d \text{ cal.}$$

N bedeutet die Neutralisationswärme, γ den Dissoziationsgrad der freien Säure und d ihre Dissoziationswärme pro Grammäquivalent. Daraus folgt:

$$d = \frac{14617 - N}{1 - \gamma} \text{ cal.}$$

Alle Säuren, die eine größere Neutralisationswärme als 14 617 cal. zeigen, haben negative Dissoziationswärme, und aus den Untersuchungen von Arrhenius[1]) und später von Euler hat sich ergeben, daß in der Tat alle Säuren mit negativem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit negative Dissoziationswärme haben; bei ihnen tritt also mit steigender Temperatur ein Rückgang der Dissoziation ein.

Versuche von Noyes und seinen Mitarbeitern (l. c.) haben schließlich gelehrt, daß ausnahmslos bei all den vielen untersuchten Salzen, Säuren und Basen der mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Dissoziationsgrad, je höher die Temperatur wird (bis 300° C), desto beschleunigter abnimmt (im Gegensatz zu reinem Wasser), und zwar in annähernd gleicher Weise bei Verbindungen von gleichem Typus, so daß also z. B. zwei Lösungen von zwei verschiedenen einwertigen Salzen, die bei 18° den gleichen Dissoziationsgrad zeigen, ihn auch bei 300° haben. Für Salze von verschiedenem Typus gilt, daß bei gleicher Molkonzentration und Temperatur ihre nicht dissoziierten Anteile sich annähernd zueinander verhalten wie die Wertigkeitsprodukte der zugehörigen Ionen.

Einfluß des Druckes. Dieselben Gründe, aus denen ein Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen erklärlich wurde, lassen einen Einfluß des Druckes voraussehen. Durch steigenden Druck kann eine Änderung der Konzentration, der Reibung und der Dissoziation hervorgerufen werden. Sehen wir von ersterer, die wir durch Rechnung eliminieren können, ab und verwenden wir stark dissoziierte Salzlösungen, bei denen eine in Betracht kommende Änderung der Dissoziation nicht zu befürchten ist (mit steigendem Druck kann der Dissoziationsgrad nur vergrößert werden, weil die Dissoziation eines Elektrolyten, soviel man weiß, in allen Lösungsmitteln mit Volumkontraktion verknüpft ist), so könnte man, wie vorher bei der Temperatursteigerung, erwarten, daß eine enge Beziehung zwischen der Änderung der Leitfähigkeit und der inneren Reibung des Wassers, die in dem untersuchten Druck- (bis ca. 500 Atmosphären) und Temperaturintervall (0 bis 23°) eine Abnahme aufwies, zu finden sein müßte. Dies nahm man auch nach den bisherigen Messungen an. Nach neueren Versuchen von Körber[2]) scheinen aber die Verhältnisse wesentlich komplizierter zu liegen; ein ein-

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **4**, 96. 1889; **9**, 339. 1892.

[2]) Z. f. physik. Chem. **67**, 212. 1909. Siehe auch Tammann, Z. f. Elektroch. **16**, 592. 1910 und E. W. Schmidt, Z. f. physik. Chem. **75**, 305. 1910.

facher Parallelismus zwischen der Änderung der inneren Reibung und der der Ionenleitfähigkeit kommt nur ausnahmsweise vor.

Bei weniger dissoziierten Elektrolyten wird noch der Einfluß auf den Dissoziationsgrad hinzukommen. Dieser läßt sich nun, in ähnlicher Weise wie der Temperatureinfluß aus der Dissoziationswärme, aus der Volumänderung beim Dissoziationsvorgang vorhersehen. Tritt bei der Ionenbildung eine Volumverminderung ein, so wird mit steigendem Druck eine vermehrte Dissoziation zu erwarten sein. Daß bei der Dissoziation vieler mäßig dissoziierter Säuren wirklich eine Volumverminderung eintritt, lehrt die Beobachtung, daß ihre Volumvermehrung bei der Neutralisation mit starken Basen geringer ist als die der starken Säuren, woraus sich unmittelbar, nach ganz analogen Betrachtungen wie bei der Dissoziationswärme, obige Folgerung ergibt.

Aus den experimentellen Untersuchungen von F a n j u n g[1]) geht hervor, daß die Leitfähigkeit dieser Säuren in stärkerem Maße durch Druckerhöhung gesteigert wird, als es bei stark dissoziierten Körpern, speziell bei ihren Natriumsalzen, der Fall ist, ein Resultat, das mit obigen Auseinandersetzungen in bestem Einklang steht.

Elektrostriktion. Wir haben schon hervorgehoben, daß die elektrische Dissoziation eines Elektrolyten, soweit bekannt, stets mit einer Volumkontraktion verknüpft ist. Dementsprechend beobachten wir auch bei der Neutralisation, bei der H^+ und OH^- zu H_2O zusammentreten, eine Volumvergrößerung. Die Erscheinung hängt nach D r u d e und N e r n s t[2]) mit dem elektrostatischen Feld der freien Ionen zusammen. Das Lösungsmittel, das sich in diesem Felde befindet, wird kontrahiert, da seine Dielektrizitätskonstante mit steigendem Druck zunimmt, und es wird sich vielfach die Lösung so verhalten, wie das unter höherem äußeren Druck befindliche reine Lösungsmittel[3]). Gleichmäßig wird allerdings das Lösungsmittel einer Elektrolytlösung nicht zusammengepreßt werden, sondern die Elektrostriktion wird unmittelbar an den Ionen, wo die Feldstärke am größten ist, am stärksten sein.

Mögen neben der Elektrostriktion nun auch noch andere Ursachen mitspielen, jedenfalls stimmen alle Beobachtungen und Überlegungen gut zu dem Schluß, daß die Ionen eng mit einer Wasserhülle umgeben sind. Unsere frühere Annahme einer Hy-

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **14,** 673. 1894.
[2]) Z. f. physik. Chem. **15,** 79. 1894.
[3]) P o l o w z o w, Z. f. physik. Chem. **75,** 513. 1911.

dratation reiht sich dann zwanglos an, wobei man aber vielleicht zwischen einer chemischen Hydratation, die nur einige Wassermolekeln umfassen dürfte, und einer elektrostatischen Bindung unterscheiden sollte, die sich auf die ganze Wasserhülle bezieht.

Gemische von Lösungen; Isohydrische Lösungen. Anwendung der Leitfähigkeit zur chemischen Analyse und Konstitutionsbestimmung. Bestimmt man die Leitfähigkeit zweier Lösungen, mischt dann gleiche Volumina zusammen und untersucht die Leitfähigkeit der Mischung unter den gleichen Umständen, so wird sich diese im allgemeinen nicht als das arithmetische Mittel aus den beiden Einzelwerten zeigen, wenn wir es mit nicht vollständig dissoziierten Stoffen zu tun haben. Beim Vermischen der Lösungen von Chlornatrium und von salpetersaurem Kalium wird sich auch etwas nicht dissoziiertes Chlorkalium und salpetersaures Natrium bilden müssen, wodurch sich eben die Verhältnisse komplizieren. Solche Lösungen, die ihre Leitfähigkeit gegenseitig unbeeinflußt lassen, nannte Bender „korrespondierende Lösungen"; Arrhenius, der speziell die Verhältnisse bei den Säuren untersuchte, nannte sie isohydrisch. In diesem Falle sind zwei Lösungen isohydrisch, wenn sie das gemeinschaftliche Ion in gleicher Konzentration enthalten, denn dann tritt beim Vermischen eine Änderung des Dissoziationsgrades nicht ein, wie folgende Überlegung lehrt. Die eine der Lösungen sei Essigsäure, die andere Salizylsäure. Für die Essigsäure gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung:

$$\frac{c^2}{c_1} = k, \text{ für die Salizylsäure } \frac{c'^2}{c'_1} = k'; \text{ ferner sei } c = c',$$

da die Konzentration der beiden Lösungen gemeinsamen H^+ gleich sein soll. Mischen wir nun ein Liter der ersten Lösung etwa mit vier Litern der zweiten zusammen, so ändert sich die Konzentration des H^+ natürlich nicht — die Volumänderung bei der Mischung ist bei den verdünnten Lösungen zu vernachlässigen —, die Konzentration des CH_3COO-Ions und der CH_3COOH-Molekel geht auf $^1/_5$, die des C_6H_5OCOO-Ions und der C_6H_5OCOOH-Molekel auf $^4/_5$ zurück, und wir erhalten bei Einsetzung dieser neuen Konzentrationen:

$$\frac{c \cdot \frac{c}{5}}{\frac{c_1}{5}} = \frac{c^2}{c_1} = k \text{ und } \frac{c' \cdot \frac{4\,c'}{5}}{\frac{4\,c'_1}{5}} = \frac{c'^2}{c'_1} = k',$$

d. h. eine Änderung des Dissoziationsgrades tritt nicht ein, da die Gleichgewichtsbedingung erfüllt bleibt. Ferner ist sogleich

ersichtlich, daß es ohne Belang ist, wie große Volumina der einen Lösung man mit einem bestimmten Volum der zweiten zusammenbringt, und daß, wenn zwei Lösungen mit einer dritten isohydrisch sind, sie auch untereinander isohydrisch sind.

In einer beliebigen Lösung zweier Elektrolyte von gleicher Dissoziationskonstante mit einem gemeinsamen Ion sind beide gleich stark, und zwar entsprechend der Gesamtkonzentration dissoziiert. Auf Grund dieses Satzes und der Tatsache, daß die meisten Salze schon in mäßigen Konzentrationen weitgehend dissoziiert sind, kann man eine chemische Analyse in folgender Weise ausführen. Die spezifische Leitfähigkeit zweier verdünnter gleichprozentiger Lösungen von KCl und NaCl sei $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$. Die ebenfalls gleichprozentige Lösung eines Gemisches beider zeigt dann das Leitvermögen

$$\varkappa = p_1 \varkappa_1 + (1 - p_1) \varkappa_2,$$

wenn p_1 die in der Mengeneinheit des Gemisches vorkommende Menge KCl, $1 - p_1$ die Menge NaCl bedeutet. Durch Bestimmung von $\varkappa$ kann p_1 leicht gefunden werden: $p_1 = \frac{\varkappa - \varkappa_2}{\varkappa_1 - \varkappa_2}$. Da hier nur Verhältnisse von Leitvermögen vorkommen, so kann die Messung mit beliebigen Widerstandseinheiten ausgeführt werden oder am zweckmäßigsten mit einer der reinen Lösungen als Vergleichswiderstand. Die Resultate werden um so genauer ausfallen, je mehr die Werte von $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ sich voneinander unterscheiden.

Im allgemeinen wird man gut tun, sich durch Herstellung von Gemischen bekannter Zusammensetzung zu überzeugen, ob additive Verhältnisse vorliegen; denn noch zwei andere bisher nicht erwähnte Faktoren können stören: einmal die Bildung komplexer Verbindungen; in diesem Falle versagt natürlich obige Formel, und man kann das Fehlen der Addivität mitunter zum Nachweis derartiger Bildungen benutzen[1]). Gerade auch in dem benutzten Beispiel einer gemischten Natrium- und Kaliumchloridlösung hat das Studium der Überführungszahlen von Lösungen äquivalenter Gemische beider Salze innerhalb des Gesamtkonzentrationsgebietes von 0,2 — 1,6 n zu dem Schluß geführt, daß in meßbarem Umfange ein Komplexsalz etwa von der Form $Na(KCl_2) \rightleftarrows Na^+ + KCl_2^-$ sich gebildet haben muß[2]). Sodann kann infolge des veränderten Mediums eine Änderung des Dissoziationsgrades und des Reibungswiderstandes erfolgen. Eine

---

[1]) R. Hofmann, Z. f. physik. Chem. **45**, 584. 1903; **51**, 59. 1905.

[2]) Braley und Hall, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1770. 1920. Chem. Zentralbl. 1921, I, 719.

Lösung von Chlorkalium wird z. B. in reinem Wasser stärker dissoziiert sein als in einem Gemisch von Wasser und Essigsäure (siehe später), wenn nicht die Menge der Essigsäure gegen die des Wassers verschwindet. Das Hinzutun merklicher Mengen von Essigsäure oder irgendeines anderen Stoffes wird also auch aus diesem Grunde die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ändern können[1]); speziell durch Zusatz eines Nichtelektrolyten, wie Rohrzucker, wird sie im allgemeinen verringert werden.

Schließlich ist zu beachten, daß die Folgerungen des Massenwirkungsgesetzes, wie wir gesehen haben, in nicht verdünnten Lösungen von Salzen sich nicht erfüllt zeigen. Von Wert ist deswegen folgender empirischer Satz, der, abgesehen vom Komplexbildung, weitgehend annähernde Gültigkeit hat: Die Leitfähigkeit (und Gefrierpunktserniedrigung) einer Mischung von Salzen, die ein Ion gemeinsam haben, kann man berechnen unter der Annahme, daß der Dissoziationsgrad eines jeden Salzes derjenige ist, welchen es haben würde, wenn es allein in einer solchen Konzentration vorhanden wäre, daß die Konzentration eines jeden seiner Ionen gleich der Summe der Äquivalentkonzentrationen aller in der Mischung vorhandenen positiven oder negativen Ionen wäre[2]).

Angenommen, ein Lösungsgemisch von Natriumchlorid und Natriumsulfat wäre in bezug auf das erste Salz 0,1 n, in bezug auf das zweite 0,2 n, in bezug auf das gemeinsame positive Ion (oder die negativen Ionen) 0,18 n, so müßte nach obigem Satze der Dissoziationsgrad eines jeden dieser Salze in der Mischung gleich dem in reinem Wasser sein, wenn dort seine Ionenkonzentration 0,18 n wäre.

Zur näheren Erläuterung sei bemerkt, daß für ein einzelnes Salz in Wasser, das in zwei einwertige Ionen oder in ein ein- und ein mehrwertiges Ion dissoziiert, für Verdünnungen zwischen 0,02 n und ca. 0,2 n neben anderen empirischen Formeln auch nachstehende einigermaßen zutrifft:

$$1 - \gamma = K (c\,\gamma)^{\frac{1}{3}}$$

wo γ den Dissoziationsgrad, c die Konzentration und K eine Konstante bedeuten. Wenden wir sie auf die beiden für die Mischung gebrauchten Salze an, so ergibt sich:

$$1 - \gamma_1 = K_1 (c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2)^{\frac{1}{3}} \text{ und } 1 - \gamma_2 = K_2 (c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2)^{\frac{1}{3}}.$$

---

[1]) Siehe z. B. Z. f. physik. Chem. **40,** 222. 1902.

[2]) A. A. Noyes, Technology Quarterly **17,** Nr. 4, S. 301, Dezember 1904. Siehe ferner J. Am. Chem. Soc. **33,** 308, 781, 795. 1911. Andere Regeln zur Bestimmung der Dissoziation von zusammengesetzten Lösungen gibt Gregor, Z. f. physik. Chem. **33,** 529. 1900.

$c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2$, die Konzentrationen des gemeinsamen Ions in der Mischung, stellt hier für das einzelne Salz in reinem Wasser die Konzentration des positiven oder negativen Ions dar.

Da K_1 und K_2 mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen für die einzelnen Salze in bekannter Weise bestimmt werden können, c_1 und c_2, die Salzkonzentrationen, natürlich auch bekannt sind, so können γ_1 und γ_2 ermittelt werden, am besten durch wiederholtes Probieren bis zu genügender Annäherung.

Die äquivalente Leitfähigkeit der Mischung ist:

$$\Lambda\varphi = \gamma_1 \Lambda_{1\infty} c_1 \varphi + \gamma_2 \Lambda_{2\infty} c_2 \varphi.$$

$c_1 \varphi$, bezw. $c_2 \varphi$ gibt den Bruchteil des Grammäquivalentes des einzelnen Salzes an, der in dem Volum φ der Mischung enthalten ist; die Summe beider ist = 1. Daraus folgt $\varkappa = \gamma_1 \Lambda_{1\infty} c_1 + \gamma_2 \Lambda_{2\infty} c_2$. Dieser berechnete Wert für die spezifische Leitfähigkeit der Mischung muß mit dem experimentell bestimmten übereinstimmen, falls die oben gegebene Regel gültig ist.

Noch in anderer Hinsicht kann uns die Leitfähigkeit bei der chemischen Analyse große Dienste leisten; dies haben uns zuerst die Untersuchungen von Holleman[1]), F. Kohlrausch und F. Rose[2]) über Löslichkeitsbestimmungen von in Wasser schwer löslichen Salzen gezeigt, die nach den gewöhnlichen Methoden nur schwierig ausgeführt werden können.

Ist eine Lösung so verdünnt, daß vollständige Dissoziation angenommen werden darf, so ist $\Lambda\varphi = \Lambda_\infty$. Die Formel

$$\Lambda\varphi = \Lambda_\infty = \varkappa\varphi,$$

wo $\varkappa$ die zu φ gehörige experimentell leicht zu ermittelnde spezifische Leitfähigkeit bedeutet, liefert uns die Möglichkeit, φ, das Volum in Kubikzentimetern, in dem ein Grammäquivalent in der gesättigten Lösung des Stoffes enthalten ist, und damit die Löslichkeit zu bestimmen. Λ_∞ wird häufig durch Rechnung gefunden werden können.

Für Bromsilber ist auf diese Weise bei 21,1°

$$0{,}58 \cdot 10^{-9} \frac{g\text{-Äquiv.}}{ccm} = 0{,}109 \frac{mg}{\text{Liter}}$$

gefunden worden; $0{,}0037 \frac{mg}{\text{Liter}}$ für Jodsilber bei 20,8°.

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **12,** 125. 1893.

[2]) Z. f. physik. Chem. **12,** 234. 1893; siehe auch Sitzungsber. der kgl. Preuß. Akad. d. Wiss., Physik.-Mathem. Kl. **41,** 1018. 1901; Z. f. physik. Chem. **50,** 355. 1905 und **64,** 129. 1908; siehe auch W. Böttger, Z. f. physik. Chem. **46,** 521. 1903.

Auch bei der Wasseranalyse sind Leitfähigkeitsbestimmungen von Nutzen, indem sie einen Schluß auf die Menge gelöster Salze zulassen; ebenso für Konstitutionsbestimmungen, indem sie z. B. Anhaltspunkte geben, ob und in welchem Maße Komplexbildung vorliegt. Die auf chemische Tatsachen aufgebauten Konstitutionsformeln können auf solche Weise eine wünschenswerte physikalisch-chemische Bestätigung erhalten[1]).

Bei der Löslichkeitsbestimmung mancher Salze, z. B. der Erdalkalikarbonate, muß die Hydrolyse berücksichtigt werden (siehe Seite 118). Da man sie durch Zusatz von OH^- zurückdrängen kann, muß die Bestimmung der Leitfähigkeit nicht in reinem Wasser, sondern in einer verdünnten Alkalilösung vorgenommen werden. Die durch Auflösen des Salzes hervorgerufene Leitfähigkeitsvermehrung dient dann zur Berechnung der richtigen Löslichkeit.

Endlich mag noch erwähnt werden, daß man sich der Leitfähigkeitsmessungen oftmals mit Vorteil an Stelle eines Indikators bei der Permanganometrie und insbesondere bei der Titration von Säuren und Basen bedienen kann[2]). Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei starken Säuren und Basen. Titriert man z. B. 10 *ccm* $^1/_{10}$ *n* HCl, verdünnt mit 500 *ccm* Wasser, mit steigenden Mengen $^1/_{10}$ *n* NaOH, so ersetzt man das schnell wandernde H^+ durch das viel langsamere Na^+, und die Leitfähigkeit nimmt ab. Dies geht so lange, bis alle H^+ (praktisch) verschwunden sind. Bei weiterem Zusatz von NaOH steigt die Leitfähigkeit, da jetzt so gut wie gar keine Ionen mehr verschwinden, sondern lediglich Na^+ und das schnelle OH^- hinzukommen. Das Minimum der Leitfähigkeit entspricht genau dem „Neutralisationspunkt", d. h. dem Punkt, bei dem H^+ und OH^- in gleicher Konzentration wie in reinem Wasser vorhanden sind. Nun interessiert uns bei der Titration allerdings nicht dieser Punkt, sondern der „Äquivalenzpunkt", denn wir wollen ja wissen, wann wir der zu titrierenden Säure eine äquivalente Menge Basis zugesetzt haben; bei Säuren und Basen von gleicher Stärke fallen aber beide Punkte zusammen[3]). Bei der Aus-

---

[1]) Werner und Miolati, Z. f. physik. Chem. **12,** 35. 1893. Frowein, Z. f. anorg. Chem. **110,** 107. 1920.

[2]) W. R. Whitney, Z. f. physik. Chem. **20,** 44. 1896. F. W. Küster, Z. f. anorg. Chem. **35,** 454. 1903; **42,** 225. 1904. Ein Hinweis von F. Kohlrausch findet sich schon Wied. Ann. **26,** 225. 1885. Über Permanganometrie handelt ein Aufsatz von Villumbrales, Chem. Centralbl. 1919, IV, 806.

[3]) Einzelheiten findet man bei A. Thiel und H. Roemer, Z. f. physik. Chem. **63,** 711. 1908; E. Salm und H. Friedenthal, Z. f. Elektroch. **13,** 125. 1907; A. Thiel, **15,** 1. 1909; G. Bruni, **14,** 701 und 729. 1908; **16,** 223 und 227. 1910; Hesselink van Suchtelen u. Itano, J. Am. Chem. Soc. **36,** 1793. 1914; Edgar, J. Am. Chem. Soc. **39,** 914. 1917; Treadwell, Helv. Chim. Acta **1,** 97. 1918.

führung des Versuches muß für gute Rührung und konstante Temperatur gesorgt sein.

Gesetzmäßigkeit bei der Ionenspaltung; Reaktionsfähigkeit der Elektrolyte. Wie aus dem bisher über die elektrische Leitfähigkeit Gesagten hervorgeht, zeigen die verschiedenen gelösten Stoffe häufig sehr ungleichen Dissoziationsgrad. Es drängt sich nun die Frage auf, ob sich die Ionenspaltung in bestimmter Gesetzmäßigkeit vollzieht. Das Naheliegende ist, zu prüfen, ob hier additive Verhältnisse vorliegen, d. h. ob das in den Ionenzustand übergehende Atom, bzw. die Atomgruppe, dies stets mit derselben „Tendenz" tut, mit derselben Kraft dazu drängt. Wäre dies wirklich der Fall und könnte die Tendenz stets in der gleichen Weise zur Erscheinung kommen, so müßten z. B. alle Elektrolyte mit verschiedenen positiven Ionen, aber mit dem gleichen negativen Ion, bei Wechsel des negativen Ions nach dem Dissoziationsgrad geordnet dieselbe Reihenfolge behalten. Bei näherer Betrachtung erweist sich diese Annahme als nicht stichhaltig; so ist Salzsäure in Lösungen von gleicher Normalität stets stärker dissoziiert als irgend ein Metallchlorid, Essigsäure jedoch stets schwächer als irgend ein Metallacetat. Bekannte Ausnahmen sind ferner einige Zink-, Kadmium- und Quecksilbersalze. Diese Metalle bilden mit den Halogenen schwach dissoziierte Elektrolyte, mit vielen organischen Anionen stark dissoziierte, während die entsprechenden Säuren die entgegengesetzte Reihenfolge zeigen. Allerdings dürften hier vielfach Komplexbildungen vorhanden sein, die einen direkten Vergleich nicht zulassen. Jedenfalls haben sich einfache Beziehungen bisher nicht ergeben.

Im allgemeinen sind die Salze in wässeriger Lösung stark dissoziiert, um so mehr, je geringer die Wertigkeit der Ionen ist, während die Basen und Säuren eine sehr große Mannigfaltigkeit aufweisen. Auf den Zusammenhang mit der Konstitution ist auf Seite 103 hingewiesen worden. Die Lösungen der nicht zu diesen Klassen gehörigen Verbindungen haben meistens eine sehr kleine, aber bei genauen Messungen doch wahrnehmbare Leitfähigkeit.

Man kann sagen, daß, falls chemische Vorgänge sich zwischen zwei in Lösung befindlichen Stoffen überhaupt abspielen können, sie schon beim Vorhandensein eines mäßigen Dissoziationsgrades stets nahezu augenblicklich zu Ende gehen (man denke an die Reaktionen in der analytischen Chemie), während in den Fällen, wo nur geringe oder auch gar nicht nachweisbare Ionenmengen vorhanden sind, die Reaktionen häufig bei gewöhnlicher Temperatur träge verlaufen. So muß man sich bei der Herstellung organischer Verbindungen in der Regel höherer Temperaturen bedienen, um in nicht zu langer Zeit zu dem gewünschten

Ergebnis zu gelangen. Die Ansicht, daß Reaktionen überhaupt nur bei Vorhandensein von Ionen in endlicher Konzentration eintreten können, ist jedoch entschieden zu weitgehend; auch nicht oder sehr wenig dissoziierte Stoffe können miteinander, eventuell mit erheblicher Geschwindigkeit, reagieren. Man ist mit der Zeit immer mehr dazu gekommen, die Bedeutung des Ionenzustandes für die Reaktionsfähigkeit einzuschränken, wie schon die Ausführungen auf Seite 91 zeigen.

Andere Lösungsmittel als Wasser. Dielektrizitätskonstante und Dissoziationsvermögen. Über die Leitfähigkeit in anderen Lösungsmitteln als Wasser oder in Gemischen verschiedener Lösungsmittel liegen bereits eine große Anzahl von Untersuchungen vor. Von vornherein wird man geneigt sein, die für wässerige Lösungen gültigen Anschauungen auch auf die nicht wässerigen zu übertragen; nur wird natürlich der individuelle Einfluß des betreffenden Lösungsmittels sich in der Weise äußern, daß die Werte für die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen und der Dissoziationsgrad und damit die Leitfähigkeit für eine bestimmte Konzentration sich ändern. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Verhältnisse in den nichtwässerigen Lösungen erheblich komplizierter liegen als in den wässerigen. Zwar gibt es eine Anzahl von Lösungen, in denen sowohl der Satz von der unabhängigen Wanderung der Ionen sowie der Satz, daß die äquivalente Leitfähigkeit bei fortschreitender Verdünnung einer Grenze nachweisbar zustrebt, und auch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gültig sind; daneben stehen aber andere, bei denen ein, zwei oder auch alle drei Sätze versagen. Speziell Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd und Pyridin zeigten starke Unregelmäßigkeiten. Gleichzeitig angestellte Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode ergaben für Nichtelektrolyte normale, für Elektrolyte aber auffallenderweise zu große Molekulargewichte, während man doch zu kleine erwarten sollte. Es deutet dies auf starke Assoziation der Molekeln des gelösten Stoffes untereinander hin, die vermutlich auch noch mit einer Addition von Lösungsmittel verknüpft ist.

Träten z. B. x Molekeln des gelösten Stoffes $(A\,B)$ mit y Molekeln des Lösungsmittels $(C\,D)$ zur Verbindung $(A\,B)_x\,(C\,D)_y$ zusammen und spaltete sich letztere in Ionen, etwa in der Art: $(A\,B)_x\,(C\,D)_y \longrightarrow (A\,B)_x\,C_y\,D_{y-z}^{z+} + z\,D^-$, so würde bei verhältnismäßig hohem Werte von x das Molekulargewicht wesentlich größer sein als das normale; die äquivalente Leitfähigkeit (pro g-Äquivalent von $A\,B$) einer solchen Lösung hinge von der Konzentration der Ionen ab, letztere aber nicht nur von dem Dissoziationsgrad γ, sondern auch von der Konzentration der kom-

plexen Molekeln, die sich elektrolytisch spalteten. Mit steigender Verdünnung nähme letztere ab; überwöge nun dieser Einfluß den des wachsenden γ, so müßte eine Abnahme der äquivalenten Leitfähigkeit resultieren.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß, da die Art der Verbindung und der gebildeten Ionen mit dem zugesetzten Stoffe variiert, in solchen Fällen von einem Satz über die Endleitfähigkeit und die unabhängige Wanderung der Ionen, wie wir ihn in wässerigen Lösungen kennen gelernt haben, keine Rede sein kann, ebensowenig von einer Berechnung von γ und einer Prüfung des Massenwirkungsgesetzes in der üblichen Weise. Unter diesen Umständen muß es als ein Glück bezeichnet werden, daß in wässerigen Lösungen derartige Komplikationen vielfach (jedoch nicht immer nach Seite 117) fehlen, und ihr Studium uns infolgedessen eine Anzahl einfacher Gesetze hat erkennen lassen.

Aus der großen Mannigfaltigkeit der Erscheinungen wollen wir einige Einzelheiten herausgreifen[1]).

Am häufigsten ist die Klasse der Alkohole untersucht worden: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohol, Trimethylkarbinol, Isamylalkohol, Glyzerin, Benzylalkohol; und zwar sind die Leitfähigkeiten einer großen Anzahl von Salzen, nicht nur Alkalisalzen, von Säuren und auch von Basen ermittelt worden. Für viele Salze wurde in Methyl- und Äthylalkohol der Dissoziationsgrad sowohl nach der Siede- wie nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmt; beide Wege führten zu keiner befriedigenden Übereinstimmung. Legte man die mit der Siedemethode ausgeführten Messungen zugrunde, so zeigten die Salze eine mit steigender Verdünnung zunehmende Verkleinerung ihrer Molekulargewichte. Eine von der Verdünnung unabhängige Dissoziationskonstante konnte nicht aufgefunden werden, auch nicht bei Anwendung anderer Alkohole als Lösungsmittel. Dagegen erwies sich das Verdünnungsgesetz erfüllt bei alkoholischen Lösungen einer ganzen Reihe organischer Säuren[2]).

Von Säuren sind Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, geschmolzene Benzoesäure und o-Nitrobenzoesäure als Ionisierungsmittel benutzt worden. In

---

[1]) Walden, Z. f. physik. Chem. **43,** 385. 1903; **46,** 103. 1903; **54,** 129. 1903. Walden und Centnerszwer, Z. f. physik. Chem. **39,** 513, 1902; **55,** 320. 1906. In Z. f. physik. Chem. **73,** 257. 1910 gibt Walden eine Literaturübersicht seiner sämtlichen diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten. Franklin, J. Phys. Chem. **15,** 675. 1911; Bruner und Mitarbeiter, Z. f. physik. Chem. **84,** 513, 558, 570. 1913. Aus der übrigen umfangreichen Literatur seien noch die zahlreichen Arbeiten von Harry C. Jones und seinen Schülern erwähnt.

[2]) Godlewski, Bull. de l'Ac. d. Soc. de Cracovice. Juni 1904.

Ameisensäure ist Λ_∞ für KCl = 60,8, für NaCl = 47,5 bei 25° gefunden worden. Die aus Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen ermittelten Dissoziationswerte zeigen erhebliche Differenzen; das Verdünnungsgesetz ist nicht gültig.

Vorzügliche Ionisatoren sind die Nitrile, namentlich die niederen Glieder: Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Benzoenitril. In Acetonitril zeigt Silbernitrat ein kleineres (als das normale) Molekulargewicht entsprechend der elektrolytischen Dissoziation, in Benzoenitril ein erheblich größeres, was auf Polymerisation deutet.

Von den Ketonen interessiert in erster Linie das Aceton; die (binären) Salze zeigen ein mit steigender Verdünnung erheblich wachsendes Λ, ohne den Grenzwert zu erreichen. Das Verdünnungsgesetz ist nicht erfüllt.

Von weiteren Gruppen, die noch näher untersucht sind, seien kurz erwähnt die Aldehyde, Ester, Äther, Stickstoffbasen (Pyridin), Nitroverbindungen, Kohlenwasserstoffe.

Beim Wasser haben wir gesehen, daß es eine Eigenleitfähigkeit besitzt: ist dies auch bei den anderen reinen anorganischen und organischen Lösungsmitteln der Fall? Tatsächlich zeigt die Mehrzahl der bisher untersuchten guten Ionisierungsmittel, anorganische (SO_2Cl_2, SO_2, NH_3, $AsCl_3$) wie organische, eine spezifische Leitfähigkeit von derselben Größenordnung wie das Wasser $k_{25} = 1 \cdot 10^{-7}$ bis $5 \cdot 10^{-7}$. Daneben treffen wir allerdings auch einige mit auffallend großem Leitvermögen: Formamid $k_{25} = 4{,}7 \cdot 10^{-5}$, Acetamid $k_{81} = 29 \cdot 10^{-5}$, Acetylaceton $k_{25} = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$, Ameisensäure $k_{85} = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$, wasserfreie HNO_3 $k_0 = 1525 \cdot 10^{-5}$, wasserfreie H_2SO_4 k_{25} = ca. $1000 \cdot 10^{-5}$, Antimontrichlorid $k_{80} = 11{,}7 \cdot 10^{-5}$. Wir haben hier schon Leitvermögen, wie sie bei den eigentlichen Elektrolyten zu beobachten sind. Praktisch keine Leitfähigkeit zeigen z. B. PBr_3, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $SiCl_4$, Brom. Interessant ist, daß diese Eigenleitfähigkeit der organischen Körper (wie auch der flüssigen oder geschmolzenen anorganischen) sich als eine konstitutive Eigenschaft erwiesen hat. In homologen Reihen kommt dem ersten Glied der höchste Wert zu, die Einführung von CH_2-Gruppen vermindert ihn. Die Körper mit OH- und CO-Gruppen zeigen die höchsten k-Werte.

Nicht nur Säuren, Basen und Salze, sondern auch andere Stoffe, die man als abnorme Elektrolyte bezeichnen kann, geben je nach dem Lösungsmittel mehr oder weniger gut leitende Lösungen; dazu gehören Kohlenwasserstoffe, ihre Halogene, Säurechloride und auch die Halogene selbst. Besonders merkwürdig ist die Tatsache, daß eine Lösung von Jod in Brom merkliche Leitfähigkeit zeigt, während eine Lösung in Brom von Brom-

kalium, das in Wasser zu den guten Elektrolyten zählt, so gut wie gar nicht leitet[1]). Wie es einerseits auf die Wahl des Lösungsmittels ankommt, so spielt andererseits bei den (praktisch) nicht leitenden Lösungsmitteln die Wahl des gelösten Stoffes eine Rolle. Es besteht eine Wechselwirkung, und man kann sagen, daß einerseits jeder Körper zur Ionisation befähigt ist und andererseits jedes Lösungsmittel eine Ionisierung bewirken kann; eine besonders starke Dissoziation wird, wie aus dem Folgenden hervorgeht, dann eintreten, wenn Lösungsmittel und gelöster Stoff eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzen. Daß ein und derselbe Stoff unter Umständen als Elektrolyt und als Lösungsmittel dienen kann, braucht nicht besonders betont zu werden.

The Svedberg[2]) hat neuerdings gezeigt, daß auch flüssige Kristalle als Lösungsmittel dienen können und daß die Ermittlung der Leitfähigkeit derartiger Lösungen und der Überführungszahl in zwei zueinander senkrechten Richtungen Aufschluß über die geometrischen Eigenschaften der Ionen zu geben vermag.

Halten wir an der Ionentheorie fest, so müssen wir bei allen leitenden Stoffen eine elektrische Dissoziation annehmen; näheres über die Art der Ionenspaltung können wir nur vermuten.

Nach Walden[3]) ist z. B. die Leitfähigkeitszunahme, die durch Auflösen von elementarem Brom in flüssigem Schwefeldioxyd oder von Jod in Sulfurylchlorid hervorgerufen wird, nur zu erklären durch die Annahme, daß die Halogenmolekel eine Dissoziation in ein positives und ein negatives Ion erleidet: $Br_2 \rightleftarrows Br^+ + Br^-$. Auf die mögliche Existenz solcher Zwitterelemente kommen wir später eingehender zu sprechen.

Nach Thomson und Nernst[4]) besteht ein Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Dissoziationsvermögen der Flüssigkeiten. Zum Verständnis dieses Zusammenhanges seien einige Erläuterungen über die Dielektrizitätskonstante D sowie über deren Bestimmung gegeben.

Außer der galvanischen Leitfähigkeit gibt es noch diese zweite Konstante, um einen Körper in elektrischer Beziehung zu charakterisieren, und zwar spielt letztere Konstante gerade bei den Stoffen, die galvanisch wenig oder gar nicht leiten (sogenannte Isolatoren oder Dielektrika), eine große Rolle. Die Dielektrizitätskonstante D eines Stoffes ist proportional der Kapa-

---

[1]) Plotnikow und Rokotjan, Z. f. physik. Chem. **84,** 365. 1913.

[2]) Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **12,** 129. 1915; Ann. d. Phys. (4) **49,** 437. 1916.

[3]) Z. f. physik. Chem. **43,** 385. 1903.

[4]) Z. f. physik. Chem. **13,** 531. 1894; s. a. Ghosh, Transact. Chem. Soc. London **113,** 627. 1918.

zität eines Kondensators, dessen isolierende Zwischenschicht, das Dielektrikum, eben dieser Körper bildet. Ist C die Kapazität eines Kondensators in Luft, deren Dielektrizitätskonstante (strenger die des Äthers) man gewöhnlich gleich 1 setzt, und C_1 die in dem zu untersuchenden Medium, so ist die gesuchte Größe

$$D = \frac{C_1}{C}.$$

Besonders anschaulich und für unseren Zweck geeignet ist folgende Definition für D. Ist P_0 die Kraft, mit der sich zwei geladene Kugeln in Luft anziehen, P diejenige, welche zwischen ihnen wirkt, wenn die Kugeln bei konstant erhaltenem Abstand und unveränderter Ladung aus Luft in das zu untersuchende (nicht leitende) Medium gebracht werden, so gilt die Beziehung $P_0 = D\,P$. D stellt also den Faktor dar, mit dem die Kraftwirkung in dem zu untersuchenden Medium multipliziert werden muß, um die in Luft wirkende Kraft zu erhalten. D ist stets größer als eins.

Eine viel benutzte Methode zu ihrer Bestimmung ist die Nernstsche[1]), der wir einige Aufmerksamkeit schenken wollen.

Wenn wir von der Kohlrauschschen Methode zur Leitfähigkeitsbestimmung ausgehen und in der Brücke zwei Widerstände durch Kondensatoren ersetzen, so können wir vermittelst dieser Kombination, wie schon Palaz zeigte, sehr bequem Kapazitätsbestimmungen machen, wenn die Dielektrika gute Isolatoren sind. Schweigen des Telephons tritt nur ein, wenn sich verhält (s. auch S. 98)

$$w_1 : w_2 = c_2 : c_1.$$

Machen wir $w_1 = w_2$, beschicken beide Kondensatoren, von denen die Kapazität des einen (c_1) in bekannter Weise veränderlich sei, z. B. mit Luft und stellen auf Schweigen des Telephons ein, so sind die beiden Kapazitäten einander gleich. Nun beschicken wir den Kondensator c_2 mit dem zu untersuchenden Dielektrikum, ändern die Kapazität von c_1 so lange, bis das Telephon wieder schweigt, dann ist das Verhältnis der beiden Kapazitätswerte von c_1 gleich der gesuchten Dielektrizitätskonstanten.

Isoliert jedoch ein Kondensator schlecht, so ist das Telephon nicht zum Schweigen zu bringen, und eine Messung ist unausführbar. Dieser Übelstand läßt sich nach Nernst leicht dadurch beseitigen, daß man durch Anbringen eines Neben-

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **114,** 626. 1894; Joachim, Ann. d. Physik (4) **50,** 570. 1919.

schlusses dem anderen Kondensator ebenfalls eine geeignete Leitfähigkeit erteilt. Man erhält jetzt Schweigen des Telephons, wenn die Kapazitäten der beiden Kondensatoren und gleichzeitig die beiden Leitfähigkeiten gleich sind. Durch diesen Kunstgriff sind wir also, wie ohne weiteres ersichtlich, nicht nur in der Lage, die Dielektrizitätskonstanten galvanisch leitender Dielektrika zu bestimmen, sondern wir können auch gleichzeitig die Größe der galvanischen Leitfähigkeit feststellen.

Der Wert von D ist mehr oder weniger von der Wellenlänge der elektrischen Schwingungen abhängig. Für Vergleiche erscheint es zweckmäßig, die D für $\lambda = \infty$ zu wählen.

Von Nernst ist, wie schon angedeutet, der Satz aufgestellt worden: Je größer die Dielektrizitätskonstante eines Mediums ist, um so größer ist unter sonst gleichen Umständen die elektrische Dissoziation der in ihm gelösten Stoffe.

Folgende Betrachtung macht diesen Satz anschaulich. Die positiv und negativ elektrisch geladenen Ionen würden infolge der elektrostatischen Anziehung sich zu elektrisch neutralen Molekeln vereinigen, wenn nicht andere Kräfte, über deren Natur wir nichts Näheres wissen, dem entgegenstreben würden. Aus der Konkurrenz dieser beiden Arten von Kräften entspringt das Dissoziationsgleichgewicht. Eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten schwächt aber allein die elektrischen Kräfte und erhöht demnach die Dissoziation.

Wir übersehen die Verhältnisse vielleicht noch besser, wenn wir die Arbeit A berechnen, die zur Trennung zweier entgegengesetzt geladener Teilchen nach einem bekannten Gesetz der Elektrostatik nötig ist: $A = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{r_1 + r_2}$. Hier bedeuten D die Dielektrizitätskonstante, e_1 und e_2 die beiden je in dem Atommittelpunkte vereinigt gedachten Ladungen und $r_1 + r_2 = d$ den Abstand der beiden Atommittelpunkte voneinander gleich der Summe der beiden Atomradien. Je größer D ist, desto geringer wird die zur Trennung der Ionen erforderliche Arbeit, und um so leichter wird die Dissoziation erfolgen können. Im Gaszustande würde die Arbeit unter sonst gleichen Verhältnissen, da $D = 1$ ist, 81 mal so groß wie im Wasser sein, daraus erklärt sich die dort fehlende Dissoziation[1]).

Wie wir sogleich sehen werden, wird der Nernstsche Satz gut bestätigt durch Messungen von Walden[2]), die auch andere

---

[1]) Kossel, Z. f. Elektroch. **26,** 314. 1920.

[2]) Z. f. physik. Chem. **54,** 129. 1906. H. N. Mc. Coy, J. Am. Chem. Soc. **30,** 1074. 1908.

interessante Beziehungen bringen, so daß wir näher auf sie eingehen wollen.

Walden hat die dissoziierende Kraft von einem halben Hundert Lösungsmitteln derart bestimmt, daß er ein und dasselbe binäre Salz Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$ in ihnen gelöst, für weite Verdünnungsgebiete Λ_v gemessen, Λ_∞ rechnerisch extrapoliert hat; auf diese Weise kam er zu $\gamma = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$, das für gleiche Verdünnungen einen Maßstab für die dissoziierende Kraft bildet[1]). Er benutzte die so erhaltenen Werte, um zuerst die Frage zu prüfen: wie beeinflußt die chemische Konstitution die dissoziierende Kraft der verschiedenen Lösungsmittel? Es ergab sich, daß sie erhöht wird durch den Eintritt von Karboxyl-, Hydroxyl-, Keto- und Aldehydgruppen, d. h. Sauerstoff enthaltenden Radikalen, ferner durch Cyan, Rhodan- und Isorhodangruppen, durch Nitro- und Sulfogruppen, d. h. Stickstoff und Schwefel enthaltenden Radikalen; auch dem Sauerstoff in der Ringbindung und der Amidogruppe in den Säureamiden kommt eine steigernde Wirkung zu.

Durch nachstehende Werte von γ für $v = 1000$ Liter wird die Reihenfolge dieser Wirkungen gekennzeichnet:

Essigsäure		Azetylchlorid		Azeton		Methylisorhodanid
$CH_3 \cdot COOH$	$<$	$CH_3 \cdot \overline{COCl}$	$<$	$CH_3 \cdot \overline{COCH_3}$	$<$	$CH_3 \cdot \overline{NCS}$
ca. 7%	$<$	72%	$<$	74%	$<$	77%

Azetaldehyd		Methylalkohol		Methylrhodanid		Methylcyanid
$< CH_3 \cdot \overline{COH}$	$<$	$CH_3 \cdot \overline{OH}$	$<$	$CH_3 \cdot \overline{SCN}$	$<$	$CH_3 \cdot \overline{CN}$
ca. 84%	$<$	88%	$<$	89%	$<$	90%

Nitromethan

$< CH_3 \cdot \overline{NO_2}$

$<$ 92%.

Durchmustert man die homologen Reihen, so findet man mit steigendem *C*-Gehalt eine mehr oder minder schnelle Abnahme des Dissoziationsvermögens, ähnlich wie wir es vorhin in bezug auf die Eigenleitfähigkeit der Lösungsmittel gesehen haben.

---

[1]) Über Molekulargewichtsbestimmungen dieses Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln siehe Z. f. physik. Chem. **55**, 281. 1906. Bei diesem Salz fehlen größere Komplikationen, sonst wäre $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ kein Maß für den Dissoziationsgrad und auch Λ_∞ experimentell garnicht zu fassen.

Lösungsmittel	Dielektrizitäts-konstante D_{20}	Grenzwert $\Lambda_\infty{}^{25}$	Dissoziationsgrad γ			Temperatur-koeffizient
			$v = 100$	$v = 1000$	$v = 2000$	ϑ_{0-25}
Wasser H_2O	81,1	112	91%	98%	99%	
1. Formamid $HCONH_2$	84	25	93	98	98	0,044
2. Glykolsäurenitril H_2COHCN	67,9	71,5	93	98	99	0,0229—0,0219
3. Äthylencyanid $(CH_2CN)_2$	57,3—61,2	35,5 (60°)	90	95	96	0,025
4. Nitrosodimethylin $(CH_3)_2NNO$	53,3	95	—	(89)	(91)	0,0149—0,0144
5. Citrakonsäureanhydrid	39,5	22,5	82	93	94	0,041 —0,044
6′. Nitromethan CH_2NO_2	39,4	120	78	92	93	0,0132—0,0136
7′. Furfurol	39,9	50	ca.78	91	93	0,0242—0,0254
8. Milchsäurenitril	37,7	40	—	89	91	0,0303—0,0328
9′. Acetonitril CH_3CN	38,8	200	74	90	92	0,0103
10. Methylrhodanid CH_3SCN	33,3—35,9	96	77	89	91	0,0148
11′. Glykol $(CH_2OH)_2$	41,2	8	78	89	—	0,092 —0,096
12′. Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$	35.4	40	71	88	90	0,0254—0,0245
13. Methylalkohol CH_3OH	35,2	124	73	88	90	0,0151—0,0159
14. Cyanessigsäuremethylester	28,8	29,5	69	84	87	0,0439—0,0437
15′. Propionitril C_2H_5CN	27,7	165	65	84	87	0,0109—0,0112
16′. Äthylrhodanid C_2H_5SCN	29,6	84,5	63	83	86	0,0149—0,0144
17′. Cyanessigsäureäthylester	27,8	28,2	65	83	87	0,0392
18′. Benzonitril C_6H_5CN	26,3	56,5	61	80	84	0,0227—0,0231
19′. Epichlorhydrin	22,9	66,8	60	81	85	0,0168—0,0209
20′. Äthylaceton	23,1—26,0	79	—	83	87	0,0172
21. Äthylalkohol	26,8	60	54	78	82	0,0230—0,0224
22. Acetaldehyd	18,6—21,1	ca. 180 (0°)	—	(84	86)	0,0082—0,0068
23′. Aceton	21,4	225	50	74	80	0,0082—0,0090

24. Methylsenföl	17,9—19,7	ca. 134 (50°)	—	ca. 77	—	0,0101—0,011
25′. Äthylsenföl	19,7	106	—	66	—	0,0124—0,0130
26. Propionaldehyd	14,4—18,5	(ca. 145	55	75)	—	(0,0081 bzw. 0,011
27′. Essigsäureanhydrid	20,5	76	58	79	84	0,0171—0,0177
28′. Benzaldehyd	18,0	42,5	51	73	78	0,0207—0,0224
29′. Benzylcyanid	18,4	36	46°	74	79	0,028—0,031
30. Acetylbromid	16,2	114	47	73	78	0,0095
31. Anisaldehyd	15,5	165	—	76	81	0,063—0,072
32′. Acetylchlorid	15,9	ca. 172	46	72	79	0,007—0,0088
33. Salicylaldehyd	13,9 (19,2)	25	34	55	61	0,0467
34. Isobuttersäureanhydrid	13,6	ca. 42	—	ca. 66	ca. 73	0,018
35. Thioessigsäure	12,8—17,3	ca. 77	-	ca. 68	ca. 74	0,0138
36. Benzoylessigsäureester	11,0—14,3	> 7	-	ca. 80	ca. 56	0,086—0,097
37. Malonsäuredimethylester	10,3	> 25	—	—	41	0,0285
38. Isovaleraldehyd	10,1—11,8	—	.	—	—	(0,0047—0,0123)
39. Essigsäure	6,46	(ca. 21)	-	(7)	(9)	0,057—0,060
40. Dimethylsulfid $(CH_3)_2S$	6,2	—	—	-	—	—
41. Äthylmerkaptan C_2H_5SH	7,95	—	-	—	—	—
42′. Aldoxim CH_3CHNOH	3,0	—	—	—	—	—
43. Tetranitromethan $C(NO_2)_4$	2,2	—	—	—	—	—
44′. Schwefelsäuredimethylester	55,0	43	—	91	93	0,0230—0,0228
45. Schwefelsäurediäthylester	ca. 30	43	—	84	86	0,024—0,026
46′. Asym. Diäthylsulfit $(C_2H_5)_2SO_3$	41,9	26,4	- -	94	95	0,0325—0,0327
47. Salpetersäureäthylester	19,4—17,7	138 bzw. 140	- -	58 (72)	67 (78)	0,0105—0,0120
48′. Sym. Diäthylsulfit $SO(OC_2H_5)_2$	15,8	76	—	50	61	0,0111—0,0133
49. Borsäuretrimethylester	8,0	(ca. 188)	—	(9)	(12)	0,0068

In dieser Tabelle sind neuere Bestimmungen der Dielektrizitätskonstanten von Walden (Z. f. phys. Chem. **70**, 569, 1910) verwertet, die sich auf die Wellenlänge ∞ beziehen; sie sind mit ′ bezeichnet. Eine große Anzahl von weiteren Werten gibt Dobrosserdow, Chem. Zentrbl. 1911, I, 953.

Man kann nun weiter gehen und den Zusammenhang des Dissoziationsvermögens mit anderen physikalischen Eigenschaften, insbesondere mit der Assoziation, prüfen; nach den Behauptungen einiger Forscher soll hier Proportionalität obwalten und ferner sollen die Werte Λ_∞ von dem Assoziationsgrade abhängig sein. Benutzt man die von Ramsay und Shields bestimmten Assoziationsfaktoren, so zeigt sich die Ungültigkeit beider Sätze. Immerhin konnten Turner[1]) und seine Mitarbeiter neuerdings in einer Reihe von Fällen zeigen, daß die Assoziation um so größer wurde, je kleiner die D des Lösungsmittels war. Dieselbe wurde nachweisbar, wenn die D unter 18 fiel; bei höheren Werten sank das Mol.-Gew. unter das Formelgewicht zum Zeichen, daß nun eine merkliche elektrolytische Dissoziation einsetzte. Beide Erscheinungen stehen also in einem gewissen Zusammenhange. In bezug auf letztere war schon früher gefunden worden, daß die dissoziierende Kraft der Lösungsmittel in einem direkten Parallelismus zu den Dielektrizitätskonstanten steht, also eine befriedigende Bestätigung des Nernstschen Satzes. Vorstehende Tabelle lehrt dies deutlich.

Die Tabelle gibt auch einen interessanten Überblick über die Größe von Λ_∞, die zwischen 8 und 225 schwankt; der Wert für Wasser 112 liegt in der Mitte; daraus geht hervor, daß es ganz unzulässig ist, wie es früher häufig geschah, aus der Kenntnis von Λ_φ allein einen Schluß auf den Dissoziationsgrad zu ziehen.

In den beiden Lösungsmitteln Acetonitril und Epichlorhydrin, in denen eine ganze Anzahl von Elektrolyten untersucht wurde, zeigte sich das Kohlrauschsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen gültig. In anderen Lösungsmitteln, wie den Aldehyden, ergab sich wiederum für manche Elektrolyte, daß die äquivalenten Leitfähigkeiten mit steigender Verdünnung kein Anwachsen aufwiesen, sondern je nach der Natur des Elektrolyten und des Lösungsmittels bald regelmäßig abnahmen, bald einen periodischen Gang ergaben, wobei sie durch ein Minimum oder Maximum bzw. durch Minima und Maxima gingen. Diese Erscheinungen wurden durch chemische Wechselwirkungen gedeutet.

Werfen wir wieder einen Blick auf die Tabelle und betrachten die Werte für Λ_∞, so finden wir auch zwischen ihnen und der chemischen Konstitution der zugehörigen Lösungsmittel einen

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1914, II, 1137—1139. Siehe auch Walden, Z. f. physik. Chem. **94**, 263 und 374. 1920; Z. f. Elektroch. **26**, 61. 1920; Kolloid.-Z. **27**, 97. 1920.

gewissen Zusammenhang, z. B. findet in homologen Reihen mit wachsendem C-Gehalte eine Abnahme der Werte statt. Ein Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel ist nicht auffindbar.

Hingegen zeigt sich, daß das Produkt aus Λ_∞ für 25° und dem Temperaturkoeffizienten[1]) für die verdünnteste Salzlösung $c_{0-25} = \frac{1}{k_0} \cdot \frac{k_{25} - k_0}{25}$ für die verschiedenartigsten Lösungen um einen Mittelwert $C = 1.30$ schwankt. Nur für wenige Stoffe sind die Schwankungen beträchtlich. Es ergibt sich also auch in diesen Fällen, wo wir die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten derselben Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln miteinander vergleichen, ein ähnliches Resultat wie beim Vergleich der Einzel-Ionengeschwindigkeiten in wässeriger Lösung miteinander, das wir früher (S. 123) mit den Worten ausgedrückt hatten: der Temperaturkoeffizient einwertiger Ionen ist eine Funktion ihrer Beweglichkeit.

Ferner ist zwischen den Dielektrizitätskonstanten und den zu dem gleichen Dissoziationsgrade gehörigen Verdünnungen in den verschiedenen Lösungsmitteln eine zahlenmäßige Beziehung vorhanden, die schon von Malmström und Baur vermutet wurde[2]); es gilt sehr angenähert:

$$D \sqrt[3]{v} = D_1 \sqrt[3]{v_1} = D_2 \sqrt[3]{v_2} \ldots = const.,$$

wo D, D_1, D_2 die Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Lösungsmittel bedeuten und v, v_1, v_2 die zugehörigen Verdünnungen mit gleichem γ[3]).

Von Interesse ist, daß die gesättigten Lösungen des Normalelektrolyten (sowie einiger anderer Elektrolyte) in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie überhaupt alle im Verteilungsgleichgewicht stehenden Lösungen nahezu den gleichen Dissoziationsgrad haben[4]).

Nach Walden[5]) findet eine gegenseitige Beeinflussung von Lösungsmittel und gelöstem Salz statt. Die Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel wird durch Zusatz starker Elektrolyte

---

[1]) Bestimmungen und Erörterungen der Temperaturkoeffizienten einiger Elektrolyte in nicht wässerigen Lösungsmitteln geben Rimbach und Weitzel, Z. f. physik. Chem. **79,** 279. 1912.

[2]) Z. f. Elektroch. **11,** 936. 1905.

[3]) Über weitere Beziehungen siehe Baur, Z. f. Elektroch. **12,** 725. 1906; Walden, Z. f. physik. Chem. **61,** 633. 1908; Z. f. anorg. Chem. **115,** 49. 1921. Krüger, Z. f. Elektroch. **17,** 453. 1911.

[4]) Walden, Chem. Zentrbl. **1913,** II, 208; van Laar, Z. f. physik. Chem. **58,** 567. 1907.

[5]) Chem. Zentrbl. **1913,** I, 587.

erhöht. Andererseits wird durch die Bildung von Ionen rückwärts die ionisierende Tendenz und der Dissoziationsgrad der gelösten Salze gesteigert. Diesen Umstand betrachtet W a l d e n als einen der Gründe für die Ungültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes, in nicht sehr verdünnten wässerigen Lösungen starker Elektrolyte. (Vergleiche S. 116.)

Aus nachstehender Tabelle[1]) ersehen wir weiterhin, daß die Dielektrizitätskonstanten und somit auch das Dissoziationsvermögen mit verschiedenen anderen Eigenschaften der betreffenden Stoffe in Beziehung stehen.

Mit abnehmendem Wert von D nimmt in den homologen Reihen auch die Verdampfungswärme, die absolute Wärmeleit-

	I	II	III	IV	V	VI
	Dielektrizitätskonstante	Latente Verdampfungswärme	van der Waals-konstante a	Molekularvolumen v bei der Siedetemperatur	Kritischer Druck π in Atmosph.	Absolute Wärmeleitungsfähigkeit k
Wasser	81,7	536,5	5,77	18,9	200	0,154
Methylalkohol	32,5	267,5	9,53	42,8	79	0,0495
Äthylalkohol	21,7	205	15,22	62,3	62,8	0,0423
Propylalkohol	12,3	164	16,32	81,3	50,2	0,0373
Ameisensäure	57,0	103,7	—	41,1	—	0,0648
Essigsäure	6,5	89,8	17,60	63,8	57,1	0,0472
Ammoniak	16,5	329	4,01	29,2	115	—
Methylamin	<10,5	—	7,40	—	72	—
Äthylamin	6,17	—	9,44	—	66	—
i-Propylamin	5,45	—	13,7	85,6 (normal)	50	—
Schwefeldioxyd	14	92,5	6,61	43,9	79	—
Aceton	20,7	125,3	—	77,1	60	—
Methyläthylketon	17,8	—	11,96	—	—	—
Ameisensäuremethylester	8,87	116,1	11,38	62,7	59,25	—
Ameisensäureäthylester	8,27	99,3	15,68	84,7	46,83	0,0378
Essigsäureäthylester	5,85	86,7	20,47	106,0	38,00	0,0348
Benzol	2,26	93,5	18,36	96.2	47,9	0,0333
Toluol	2,31	83,6	24,08	118,3	41,6	0,0307
Äther	4,36	84,5	17,44	106,4	35,61	0,0303
Chloroform	4,95	58,5	14,71	84,5	55,0	0,0288
Tetrachlormethan	2,18	46,35	19,20	103,7	45,0	0,0252
Zinntetrachlorid	3,2	30,53	26,94	131,1	37,0	—

[1]) Z. f. physik. Chem. **46**, 172. 1903.

fähigkeit k und der kritische Druck π ab, während die Konstante a und das Volum v zunehmen. Eine strenge Proportionalität ist nicht vorhanden.

Schließlich sei noch auf einen auffallenden Befund von Noyes und seinen Mitarbeitern (l. c.) hingewiesen. Danach stieg in wässerigen Lösungen von Salzen, die in einwertige oder ein- und zweiwertige Ionen dissoziieren, mit steigender Temperatur die Konzentration des nicht dissoziierten Anteils, berechnet auf konstant bleibende Ionenkonzentration, in annähernd dem gleichen Verhältnis, in dem die D des Wassers abnahm.

Die enge Beziehung zwischen D und dissoziierender Kraft und überhaupt die einfachen Verhältnisse, die bei dem normal sich verhaltenden Tetraäthylammoniumjodid und manchen anorganischen Salzen gefunden worden sind, dürften in anderen Fällen, bei denen starke Assoziationen vorkommen, wohl kaum so einfach in Erscheinung treten. Das geht schon aus den Untersuchungen von Serkow [1]), Fischler [2]) und insbesondere von Shaw [3]) hervor, die mit Salzen gearbeitet haben, welche zur Komplexbildung neigen. Auch der von einigen Seiten behauptete Parallelismus zwischen den D der Lösungsmittel und den Geschwindigkeiten bestimmter in ihnen sich abspielender Reaktionen, ist nach den Untersuchungen von v. Halban [4]) nur in sehr beschränktem Maße vorhanden.

Innere Reibung und Leitvermögen in organischen Lösungsmitteln. Durch seine umfangreichen schon erwähnten Messungen, sowie durch neue Bestimmungen von Reibungskoeffizienten einer großen Anzahl organischer Lösungsmittel war Walden [5]) in den Stand gesetzt, die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der inneren Reibung der verdünnten Lösung des „Normalelektrolyten" $N(C_2H_5)_4J$ (s. vorher) und dem elektrischen Leitvermögen Λ_x zu beantworten; die innere Reibung der verdünnten Lösung fällt praktisch mit der inneren Reibung des reinen Lösungsmittels zusammen, so daß wir uns bei unseren Betrachtungen stets dieser Größe bedienen werden (η_α). Es ergaben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

Innere Reibung und Leitfähigkeit hängen von der Natur des Lösungsmittels ab; kleiner Reibung entspricht ein großer Wert für Λ_x und umgekehrt, woraus ein Zusammenhang zwischen der

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **73,** 557. 1910.
[2]) Z. f. Elektroch. **19,** 126. 1913.
[3]) J. Phys. Chem. **17,** 162. 1913.
[4]) Z. f. physik. Chem. **67,** 129. 1909; **82,** 325. 1913.
[5]) Z. f. physik. Chem. **55,** 207. 1906; **78,** 257. 1912; Chem. Zentrbl. **1913,** II, 331.

inneren Reibung und der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen $N(C_2H_5)^+_4$ und J^- ersichtlich wird. Bei näherer Prüfung wurde gefunden, daß die Grenzwerte $\Lambda^{25^0}_{\infty}$ umgekehrt proportional den zugehörigen Reibungskoeffizienten bei 25° sind $\Lambda'_{\infty} : \Lambda''_{\infty} = \eta''_{\infty} : \eta'_{\infty}$ oder allgemein $\Lambda'_{\infty} \cdot \eta'_{\infty} = \Lambda''_{\infty} \cdot \eta''_{\infty} = \text{const} = 0{,}700$ im Mittel (schwankend zwischen 0,63 bis 0,80).

Bei Verwendung des oben angegebenen Elektrolyten ist also für alle 30 untersuchten Lösungsmittel bei 25° das Produkt aus innerer Reibung und dem Grenzwert der elektrischen Leitfähigkeit gleich; die einzelnen Grenzwerte variieren von ca. 8 bis 225.

Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der Untersuchung der Elektrolyte $N(CH_3)_4J$, $N(C_5H_{11})_4J$, $C_5H_{10}NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, $N(C_5H_{11})_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, $N(CH_3)_4NO_3$, $N(CH_3)_4 \cdot CNS$ in 14 organischen Lösungsmitteln erhalten. Eine allgemeine Gültigkeit kommt aber dem Satz von der Konstanz des Produktes von Reibung und Leitfähigkeit, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, keineswegs zu[1]).

Mit Hilfe der Beziehung $\Lambda^{25}_{\infty} \cdot \eta^{25}_{\infty} = 0{,}700$ können wir aus der inneren Reibung den Grenzwert der Leitfähigkeit für den „Normalelektrolyten" in dem betreffenden Lösungsmittel ermitteln.

Vergleicht man ferner die Temperaturkoeffizienten der Reibung, bzw. der Fluidität und der Leitfähigkeit, so zeigt sich eine auffallende Übereinstimmung, so daß wir für ein und dasselbe Lösungsmittel beide Koeffizienten gleich setzen können.

Nach diesem Befund ließ sich erwarten, daß obige bei 25° gefundene Beziehung zwischen Reibung und Leitfähigkeit auch für andere Temperaturen Geltung besitzen würde, und tatsächlich ergab sich auch bei 0°:

$$\eta^0_{\infty} \cdot \Lambda^0_{\infty} = \text{const} = 0{,}700. \quad \text{Daraus folgt:}$$
$$\eta^{25}_{\infty} \cdot \Lambda^{25}_{\infty} = \eta^0_{\infty} \cdot \Lambda^0_{\infty} = 0{,}700.$$

Demnach ist bei Anwendung eines und desselben Elektrolyten $N(C_2H_5)_4J$ für organische Lösungsmittel das Produkt aus der inneren Reibung und dem Grenzwert der Leitfähigkeit von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur unabhängig, ein Satz, der sich übrigens aus der Theorie der Beweglichkeit freier suspendierter Teilchen ableiten läßt[2]). Da $\Lambda_{\infty} = l_K + l_A$ ist und l_K und l_A zwei voneinander unabhängige Werte vorstellen, so sollten auch $l_K \cdot \eta$ und $l_A \cdot \eta$ und die Überführungszahl n von der

---

[1]) Pissarshewski und Schapowalenko, Chem. Zentrbl. **1910**, II, 1849; Fitzgerald, J. Phys. Chem. **16**, 621. 1912.

[2]) Krüger, Z. f. Elektroch. **22**, 445. 1916.

Natur des Lösungsmittels und der Temperatur unabhängig sein. (Vergleiche S. 69). Frühere Messungen von Carrara[1]) und Schlundt[2]) liefern eine angenäherte Bestätigung dafür.

Bei Weiterführung seiner Versuche konnte Walden[3]) obige Sätze für zahlreiche binäre Elektrolyte (Salze und einige Säuren) als gültig nachweisen. Der absolute Wert des Produktes $\eta_\infty \cdot \Lambda_\varkappa$ war abhängig von der Natur des gelösten Elektrolyten und schwankte zwischen 0,5—1,0.

Zur Erklärung dieser interessanten Verhältnisse kann man annehmen, wie es Kohlrausch schon für wässerige Lösungen getan hat, daß das wandernde Ion mit einer größeren Anzahl Molekeln des Lösungsmittels assoziiert ist und somit bei seiner Fortbewegung eine Reibung erfährt, die der inneren Reibung des Lösungsmittels entspricht; dann wird es verständlich, daß die Temperaturkoeffizienten der Endleitfähigkeit und inneren Reibung zusammenfallen, falls keine Änderung des Assoziationsgrades bei Temperaturänderung eintritt.

Auch obige Beziehung gilt keineswegs allgemein. Schon auf S. 124 wurde darauf hingewiesen, daß für die einzelnen Ionenleitfähigkeiten in wässeriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen $l = \varkappa_1 f^m$ ist; die analoge Beziehung wurde für NaJ in sechs verschiedenen Lösungsmitteln gefunden: $\Lambda_\infty = \varkappa_1 f^m$, wo $\varkappa_1$ und m von der Temperatur unabhängige, jedoch von der Natur des Lösungsmittels abhängige Konstanten waren; m unterschied sich meistens nicht viel von eins, so daß $\Lambda_\infty / f = \Lambda_\varkappa \cdot \eta$ dann innerhalb kleiner Temperaturänderungen konstant blieb. Der Wert von $\varkappa_1$ variierte aber von Fall zu Fall nicht unerheblich. Im Sinne obiger Erklärung würden diese Abweichungen bedeuten, daß die Assoziation in den einzelnen Lösungsmitteln verschieden und außerdem von der Temperatur abhängig ist.

Leitfähigkeit von reinem Hexan und von Hexanlösungen. Belichtungseffekte[4]). Von Jaffé wurde Hexan durch wiederholte Destillation und Stromdurchgang weitgehend gereinigt. Die so gereinigte Flüssigkeit erinnerte in ihrem Verhalten an das eines dichten Gases. Das Ohmsche Gesetz war bei hohen Potentialwerten nicht mehr gültig, sondern man erhielt einen von der

---

[1]) Gazz. chim. ital. **33**, 241. 1903.

[2]) J. Phys. Chem. **6**, 159. 1902.

[3]) Z. f. anorg. Chem. **113**, 85 und 113. 1920; Z. f. Elektroch. **26**, 65. 1920.

[4]) Jaffé, Ann. d. Phys. (4) **28**, 326. 1909; **32**, 148. 1910; **36**, 25, 1911. Physik. Z. **11**, 571. 1910. Van der Bijl, Ann. d. Phys. **39**, 170. 1912; Ber. d. D. Phys. Ges. **15**, 210. 1913. Volmer, Ann. d. Phys. **40**, 775. 1913. Szivessy und Schäfer, Ann. d. Phys. (4) **35**, 511. 1911. Faßbinder, Ann. d. Phys. (4) **48**, 449. 1915.

Spannung nahezu unabhängigen Sättigungsstrom (S. 27). Der Strom wurde im wesentlichen durch radioaktive Strahlung hervorgerufen, die elektrolytische Dissoziation spielte keine in Betracht kommende Rolle. Die Leitfähigkeit erwies sich als unabhängig von der Temperatur.

Heptan, Petroläther und wahrscheinlich alle gesättigten Kohlenwasserstoffe verhalten sich ähnlich; davon zu unterscheiden sind die Lösungsmittel mit größerem eigenen elektrolytischen Leitvermögen und elektrolytisch leitende Lösungen. A priori erscheint es denkbar, daß auch in solchen Fällen unter Umständen das Ohmsche Gesetz nicht mehr gültig sein und ein Sättigungsstrom sich einstellen wird, nämlich dann, wenn die Zahl der Ionen und ihre Nachbildungsgeschwindigkeit hinreichend klein und ihre Beweglichkeit groß genug ist, um alle Ionen bei den angewandten Feldstärken aus dem Stromfelde zu entfernen, bevor merkliche Wiedervereinigung eintritt.

Doch dürften bei den elektrolytischen Ionen größere Spannungen zur Erzielung solcher Wirkungen nötig sein. In der Tat zeigten Lösungen von Bleioleat in Hexan und Petroläther bei Spannungen von gegen 1000 Volt pro Zentimeter und darüber die Erscheinung annähernd gesättigter Ströme, während bei den Versuchen mit reinem Hexan der Sättigungsstrom schon bei 200 Volt/*cm* erreicht wurde.

Über die Natur der Elektrizitätsträger im Hexan läßt sich noch wenig aussagen; die elektrische Ladung wurde für positive und negative Ionen gleich, und zwar gleich der Ladung des Wasserstoffions in Elektrolyten gefunden. Die Beweglichkeit der positiven Ionen ergab sich zu $5{,}70 \cdot 10^{-4}$, die der negativen zu $4{,}07 \cdot 10^{-4}$ *cm*/sec bei Zimmertemperatur. Die Werte sind nicht wesentlich verschieden von der Beweglichkeit des Natriumions in Wasser: $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ bei 18°.

Da sich gut gereinigtes Hexan beim Elektrizitätsdurchgang wie ein dichtes Gas verhält, so lag die Wahrscheinlichkeit nahe, daß an einem von Hexan umgebenen Metalle lichtelektrische, dem Hallwachseffekt (S. 16) entsprechende Effekte auftreten würden. Tatsächlich ließ sich ein solcher am Zink bei Belichtung mit ultraviolettem Licht nachweisen.

Eine geringe Leitfähigkeitsänderung zeigte übrigens auch das reine Hexan bei Belichtung mit ultraviolettem Licht, ausgeprägter waren die Resultate beim Paraffinöl. Wurden jedoch geringe Mengen von Anthracen oder anderen verwandten Körpern im Hexan gelöst, so konnte die Leitfähigkeit durch Belichten mit ultraviolettem Licht leicht bis auf das 100- bis 300fache der Dunkelleitfähigkeit gesteigert werden. Die Wirkung kann

als ein Hallwachseffekt an der gelösten Molekel aufgefaßt werden, der übrigens auch am festen Anthracen in dem gleichen Spektralgebiet, unterhalb 225 $\mu\mu$, zu beobachten war. Verwandte man ein Spektralgebiet von 400—225 $\mu\mu$, so verschwand beim festen Anthracen der Hallwachseffekt, und es trat ein neuer „Leitfähigkeitseffekt" ein. Wurde das Anthracen belichtet, während es als Elektrode in Berührung mit Hexan stand, so trat ebenfalls ein neuer Effekt ein, und zwar sowohl bei positiver wie bei negativer Ladung; er war also nicht unipolar wie der Hallwachseffekt. Aus diesem Grunde kann es sich hier nicht um die Abspaltung von Elektronen, sondern nur um die Bildung von positiven und negativen Atomionen handeln. Mit Schwefel konnten analoge Erscheinungen erhalten werden.

Leitfähigkeit von Schmelzen[1]. In geschmolzenem Zustande erweisen sich hauptsächlich Salze und Basen, wie Ätznatron usw., als gute Elektrolyte. Man kann ihre Leitfähigkeit außer vermittelst der Kohlrauschschen Methode mit Wechselstrom, die man im allgemeinen vorziehen wird, nach Poincaré in der Weise ermitteln, daß man sich silberner Elektroden bedient und dem zu untersuchenden Elektrolyten eine geringe Menge Silbersalz mit dem gleichen Anion zusetzt. Für die Leitfähigkeit kommt die zugesetzte Silbersalzmenge als zu geringfügig nicht in Betracht; dagegen vermag sie, wie aus den späteren Kapiteln ersichtlich wird, die Polarisation zu verhindern, so daß man sich zur Messung der Leitfähigkeit in diesem Falle einer der für Leiter erster Klasse üblichen Methode bedienen kann.

Um einen Begriff von der Leitfähigkeit geschmolzener Salze zu geben, seien nachstehend einige spezifische und äquivalente Leitfähigkeiten (in reziproken Ohm) bei bestimmten Temperaturen verzeichnet; zur Berechnung der letzteren Werte müssen die Dichten der Salze bei der Versuchstemperatur bekannt sein.

	T	$\varkappa$	Λ	T	$\varkappa$	Λ
KNO_3	350°	0,6728	36,54	450°	0,9730	55,03
$NaNO_3$	350°	1,173	52,87	450°	1,562	73,15
$AgNO_3$	250°	0,8340	43,26	350°	1,245	55,53
KCl	900°	2,38	122			
NaCl	900°	3,66	144			

[1]) Einzelheiten sind zu finden in Lorenz: „Die Elektrolyse geschmolzener Salze". 1905. W. Knapp, Halle a. S. Aus der neueren Literatur sei erwähnt: K. Arndt, Z. f. Elektroch. **12,** 337. 1906; **13,** 509. 1907; **14,** 662. 1908. Lorenz und Kalmus, Z. f. physik. Chem. **59.** 17. 1907. Lorenz und Höchberg, Z. f. anorg. Chem. **94,** 305. 1916. Goodwin und Mailey, Physical Review **25,** 469. 1907; **26,** 28. 1908.

Es sei noch daran erinnert, daß die äquivalente Leitfähigkeit einer $^1/_{50}$ n Chlorkaliumlösung bei 18° 120,0 beträgt.

Aus der guten Leitfähigkeit kann man schließen, daß auch in geschmolzenen Salzen erhebliche Spaltung in Ionen vorliegt, und wir werden unsere bei dem Studium der Lösungen gewonnenen Erfahrungen vielfach bei den Schmelzen verwerten können. So gilt das Faradaysche Gesetz hier wie dort, und die Abscheidungsprodukte bei der Elektrolyse eines gelösten und eines geschmolzenen Salzes sind vielfach die gleichen. Natürlich werden auch gewisse Verschiedenheiten zwischen beiden Gruppen von Elektrolyten zutage treten; denn wir dürfen nicht übersehen, daß die eine aus einem praktisch nicht leitenden Lösungsmittel und dem darin gelösten Stoff, die andere aus einem einheitlichen Elektrolyten (bzw. aus einem Gemisch solcher Elektrolyte) besteht. Die Berechnung des Dissoziationsgrades können wir deswegen im letzteren Falle nicht in der gewohnten Weise vornehmen, und wir sind bisher über Vermutungen nicht hinausgekommen; neben elektrolytischer Dissoziation wird wahrscheinlich fast stets starke Assoziation vorhanden sein. Auch die Überführungserscheinungen sind nicht ohne weiteres faßbar. In manchen Fällen ist nach dem auf S. 108 besprochenen Hevesyschen Satz große Ionenbeweglichkeit zu erwarten. Zu den theoretischen Schwierigkeiten gesellen sich noch experimentelle, so daß insgesamt unsere quantitativen Kenntnisse auf diesem Gebiete recht mäßig sind. Nur das eine scheint aus allen vorliegenden Messungen mit ziemlicher Sicherheit hervorzugehen, daß nämlich der Dissoziationsgrad der geschmolzenen Elektrolyte sich bei Änderung der Temperatur nur unbedeutend verschiebt. Überhaupt deutet die lineare oder fast lineare Änderung der molekularen Leitfähigkeit, sowie einer Reihe anderer physikalischer Eigenschaften bei Änderung der Temperatur darauf hin, daß die Konstitution der geschmolzenen Salze relativ einfach ist.

Von Interesse sind einige Vergleiche zwischen Fluidität und Leitfähigkeit, die man neuerdings auf Grund sorgfältigen Beobachtungsmaterials hat anstellen können. Die Fluidität $\left(f = \frac{1}{\eta}\right)$ erwies sich für einige geschmolzene reine Salze sowie für Gemische (KNO_3, $NaNO_3$, $AgNO_3$, $LiNO_3$) als direkt proportional

---

Foote und Martin, Beibl. d. Physik. **34,** 659. 1910. Sackur, Z. f. physik. Chem. **83,** 297. 1913. Hoenen, Z. f. physik. Chem. **83,** 513. 1913. Walden, Chem. Zentrbl. 1914, I, 1800. Sandonnini, Chem. Zentrbl. **1915,** II, 60. Wöhler, Z. f. Elektroch. **24,** 261. 1918. Jäger und Kapma, Z. f. anorg. Chem. **113,** 27. 1920.

zur Temperatur. Ihr Temperaturkoeffizient war stets größer als der der spezifischen Leitfähigkeit. Führte man den Begriff der „molaren" Fluidität ein $= \frac{\text{Molekularvolum}}{f} = F$, eine Größe, die proportional der Anzahl der geschmolzenen Mole ist, die in der Zeiteinheit den Viskositätsbestimmungsapparat passieren, und Λ an Stelle von $\varkappa$, so ergab der Ausdruck $\frac{\Lambda}{F}$ bei Kaliumnitrat und Gemischen von KNO_3 und $NaNO_3$ Konstanz über ein Temperaturgebiet von 100°. In anderen Fällen änderte er sich ein wenig.

Die äquivalente Leitfähigkeit eines Gemisches von $NaNO_3$ und KNO_3 und insbesondere von $LiNO_3$ und $AgClO_3$ war stets geringer, als sich aus der Summe der Leitfähigkeiten der Einzelsalze berechnete. Ist $\varkappa$ die experimentell bestimmte spezifische Leitfähigkeit des Gemisches, D die Dichte $\left(= \frac{1}{\varphi}\right)$ und n_1 und n_2 die Anzahl Grammole der beiden Salze vom Molekulargewicht M_1 und M_2, so erhält man Λ aus der Gleichung $\Lambda = \frac{\varkappa (n_1 M_1 + n_2 M_2)}{D (n_1 + n_2)}$. Lägen additive Verhältnisse vor, so müßte dieser Wert gleich sein dem Werte $\Lambda = \frac{n_1 \Lambda_1 + n_2 \Lambda_2}{n_1 + n_2}$, wo Λ_1 und Λ_2 die äquivalenten Leitfähigkeiten der reinen Salze sind.

Bei dem zweiten Gemisch in äquimolekularem Verhältnis betrug die Abweichung sogar 12%. Damit in Zusammenhang zeigte die Mischung eine Volumkontraktion von 16%.

Bei anderen Salzgemischen, wie bei $CaCl_2$ und $SrCl_2$, sind kaum nennenswerte Abweichungen vom additiven Verhalten beobachtet worden.

Von Interesse ist noch das Verhalten einer Schmelze, die aus einem gut leitenden Salz und einem schlecht leitenden Lösungsmittel bestand, nämlich aus Natriummetaphosphat ($\varkappa$ bei 900° = 1,05) und Borsäureanhydrid ($\varkappa$ bei 900° = $2{,}1 \cdot 10^{-5}$). Es zeigte sich, daß bei wechselnden Konzentrationen an $NaPO_3$ die Äquivalentleitfähigkeit bei konstanter Temperatur viel schneller als die Konzentration abnahm; zugleich nahm aber mit sinkender Konzentration die zugehörige Zähigkeit (η) zu. Bildete man das Produkt von $\Lambda \cdot \eta$ bei verschiedenen Konzentrationen, so erwies es sich überraschenderweise als wenig abhängig von der Konzentration; es hat also den Anschein, als ob der Rückgang von Λ nur durch eine Zunahme von η bedingt ist und die Ionen-

konzentration konstant bleibt. Naheliegend erscheint die weitere Annahme, daß diese Unveränderlichkeit der Ionenkonzentration dadurch veranlaßt wird, daß das geschmolzene Natriummetaphosphat vollständig in die Ionen zerfallen ist; aber diese Annahme erscheint, zumal für reines Natriummetaphosphat, für das $\Lambda \cdot \eta$ den gleichen Wert wie für die Lösungen hat, nicht unbedenklich.

Löst man in $HgCl_2$, das rein in geschmolzenem Zustande wenig leitet, KCl, NaCl, NH_4Cl, CsCl oder CuCl auf, so erhält man für diese Gemische bei 282° ebenfalls erhebliche äquivalente Leitfähigkeiten, die mit steigender Verdünnung abnehmen. Da Gefrierpunktsmessungen normales Molekulargewicht ergaben, so muß man Komplexbildungen wie in anderen Lösungsmitteln annehmen, etwa in der Art $2\,MCl + HgCl_2 \longrightarrow M_2HgCl_4 \longrightarrow M^+ + MHgCl_4^-$; wahrscheinlich treten auch höhere Komplexe auf.

Leitfähigkeit fester Salze. Zunächst kann man fragen, ob beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand eine plötzliche oder allmähliche Änderung der Leitfähigkeit auftritt. Beistehende Kurven (Fig. 20) geben darüber Auskunft[1]). Die Schmelzpunkte für $AgNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 liegen bei 208°, 308°, 333°. Die Kurven steigen bei niedriger Temperatur langsam, bei höherer schneller, sehr schnell wenige Grade unterhalb des Schmelzpunktes an und verlaufen beim Schmelzpunkt nahezu senkrecht. Bei diesem Punkt erhöht sich die spezifische Leitfähigkeit obiger Salze auf ca. den 10 000 fachen Wert, es findet also ein bedeutender Diskontinuitätssprung statt. Eine auffallende Ausnahme bildet das reguläre Jodsilber, das einen nur kleinen Diskontinuitätssprung, jedoch in umgekehrter Richtung zeigt: beim Schmelzen findet keine Erhöhung, sondern eine Erniedrigung der Leitfähigkeit statt.

Da wir bei geschmolzenen Salzen die Leitung als eine elektrolytische angesprochen haben, so werden wir zunächst kein Bedenken tragen, auch die der festen als elektrolytisch anzusehen, und tatsächlich ist diese Ansicht bei Verbindungen von ausgesprochenem Salzcharakter durch die bei der Elektrolyse erfolgende Abscheidung fester Produkte und das Auftreten von „Polarisation" bestätigt worden. Eingehendere Aufschlüsse über das Verhalten von Kristallen (genauer: aus festen kristallinen Pulvern gepreßten Zylindern) bei der Stromleitung geben zwei Arbeiten von Tu-

---

[1]) Benrath, Z. f. physik. Chem. **64,** 693. 1908. Benrath und Fesche, Z. f. physik. Chem. **96,** 474. 1920. Tubandt und Mitarbeiter, Z. f. physik. Chem. **87,** 513 und 543. 1914; Z. f. anorg. Chem. **117,** 1 und 48. 1921.

bandt und Eggert und von Tubandt[1]). Durch Anwendung einer passenden Methode ließ sich zunächst ermitteln, ob das zu untersuchende Salz elektrolytische oder Elektronenleitfähigkeit zeigte. Weiterhin konnte man aus den Gewichtsänderungen, die zwei mit geschliffenen Flächen aneinander gepreßte Platten der Substanz infolge des vom Strom durch die Schlifffläche bewirkten Ionentransports erfahren haben, das Überführungsverhältnis der Ionen berechnen. Reine elektrolytische Leitfähigkeit wurde bei den Halogensilbersalzen, beim α-Schwefelsilber, beim Kupfersulfür und dem Bleichlorid und -fluorid beobachtet und stets auffallenderweise einseitige Ionenwanderung, bei den Bleisalzen lediglich Wanderung der Anionen, bei den andern lediglich Wanderung der Kationen. Vielleicht hat man es hier mit einer allgemeinen Eigenschaft fester kristalli-

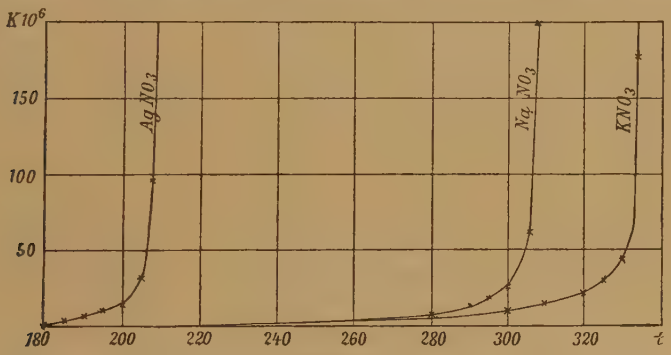


Fig. 20.

sierter Stoffe zu tun, da auch in andern Fällen bei elektrolytischer Leitung nur einseitige Wanderung im festen Zustande beobachtet worden ist. Nach unserer jetzigen Auffassung von der Konstitution der Kristalle[2]) ist diese einseitige Wanderung höchst auffallend. Das β-Schwefelsilber erwies sich als gemischter Leiter, der neben elektrolytischer auch Elektronenleitfähigkeit zeigte.

von Hevesy[3]) weist darauf hin, daß man aus der Widerstandsänderung beim Schmelzvorgang vielfach einen Schluß darauf ziehen kann, welche Art von Leitfähigkeit im festen und geschmol-

---

[1]) Z. f. anorg. Chem. **110,** 196. 1920; **115,** 105. 1921. Z. f. Elektroch. **26,** 358. 1920.

[2]) Eine sehr gute Einführung in die modernen Anschauungen gewährt F. Rinne, Die Kristalle als Vorbilder des feinbaulichen Wesens der Materie. Berlin 1921. Gebrüder Borntträger.

[3]) Mitteilungen d. Kgl. Dänischen Ges. d. Wiss. 1921.

zenen Zustande vorhanden ist. Nur bei ganz vorwiegend elektrolytischer Natur des Leitvermögens nimmt der Widerstand beim Schmelzen um eine oder mehrere Zehnerpotenzen ab (wie wir es vorhin an den in Fig. 20 gezeichneten Kurven gesehen haben). Bei Elektronenleitfähigkeit tritt ein solcher Sprung nicht auf. So ist das Verhältnis der Leitfähigkeiten im flüssigen und festen Zustand beim Schmelzpunkt für Hg = 0,21; Sn = 0,46; Te = 0,48; Cd = 0,51; Pb = 0,52; K = 0,69; Na = 0,76; Sb = 1,41; Bi = 2,17. Doch darf der Satz nicht dahin erweitert werden, daß ein kleiner Sprung nur bei Elektronenleitfähigkeit vorkommt, denn es gibt auch ausgesprochen elektrolytische Leiter wie AgCl und das bereits oben erwähnte AgJ, die beim Schmelzpunkt nur geringe Leitfähigkeitsänderung zeigen. Bemerkenswert ist es, daß man bei diesen immerhin wenigen Salzen stets einen Umwandlungspunkt antrifft, bei welchem der Widerstand eine erhebliche Änderung erfährt.

Elektronenleitfähigkeit kann auch bei rein elektrolytischen Leitern durch besondere Maßnahmen erzielt werden; so ist von Scholl[1]) nachgewiesen worden, daß die Leitfähigkeitserhöhung des Jodsilbers durch Belichtung, von Bädeker[2]), daß die starke Leitfähigkeitssteigerung von Kupferjodür, die durch geringen Zusatz von Jod hervorgerufen wird, durch Elektronenleitung bedingt ist.

Bei der Leitung glühender, aber noch fester Oxydgemische, wie sie beim Nernstschen Glühlicht vorliegen, handelt es sich in erster Linie um metallene Leitung[3]).

Daß die Leitung von Glas elektrolytisch ist, hat Warburg schon 1884 erwiesen.

Er gebrauchte bei 300° als Elektrolyten ein Glasstück, dessen eines Ende mit Natriumamalgam, dessen anderes mit Quecksilber in Berührung war. Leitete er nun einen Strom derart hindurch, daß das Amalgam die Anode, das Quecksilber die Kathode bildete, so ließ sich nach einiger Zeit in letzterem eine der durchgegangenen Elektrizitätsmenge äquivalente Natriummenge nachweisen. Da das Glas selbst ganz klar blieb und sein Gewicht sich nicht veränderte, so muß man annehmen, daß in diesem Falle die Leitung fast ausschließlich durch Na^+ geschah, oder mit anderen Worten, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des negativen Ions, vielleicht SiO_3^{--} oder eines Komplexions, außerordentlich gering ist.

---

[1]) Ann. d. Physik (4), **16**, 193 und 417. 1905.
[2]) Ann. d. Physik (4), **29**, 566. 1909; siehe auch **31**, 559. 1910.
[3]) Weissenberger, Ann. d. Phys. (4) **49**, 481. 1916.

In neuerer Zeit sind diese Versuche von Le Blanc und Kerschbaum[1]) in der Weise fortgeführt worden, daß auch als Anode reines Quecksilber verwandt wurde. Dieses ging in das Glas als Kation nicht hinein, und es gelang unter Anwendung hoher Spannung, $^4/_5$ des Natriums herauszuelektrolysieren und das Natronglas in einen schlecht leitenden Stoff umzuwandeln, dem wesentlich andere Eigenschaften zukamen wie der ursprünglichen Masse. Die Elektrizitätsleitung in ihm war mit keinem nachweisbaren Massentransport mehr verbunden. Es galt nicht mehr das Ohmsche Gesetz, sondern die Beziehung $\frac{E^2}{I} = \text{constant}$. Während der Bildung der schlecht leitenden Schicht durch Elektrolyse war nur die Abscheidung von Na im kathodischen Quecksilber zu bemerken; durch Einführung von Natriumionen in die Schicht konnte das ursprüngliche Glas regeneriert werden. Erhitzte man die schlecht leitende Masse auf hohe Temperatur, so fand in der ganzen Masse Sauerstoffentwicklung statt, die der herauselektrolysierten Natriummenge nahezu äquivalent war. Die einfachste Erklärung dafür ist, daß bei der Elektrolyse die Silikationen, die nicht wandern konnten, an ihrem Platze entladen wurden, ohne dabei zu zerfallen; ein Zerfall trat erst bei hoher Temperatur unter Abgabe von Sauerstoff ein. Die Leitung in der schlecht leitenden Schicht darf wohl als Elektronenleitung angesprochen werden. Bei schlecht leitenden festen Stoffen, die von vornherein Leiter erster Klasse waren, konnte, soweit die Versuche reichen, stets die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes festgestellt werden[2]).

Sehr merkwürdig ist die Leitfähigkeitszunahme, die festes Bleichloridpulver durch vorhergehendes Erhitzen erleidet[3]). Noch stärker ist die Zunahme, die ein Gemisch von Bleichlorid mit

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **72,** 468. 1910. Während bei diesen Versuchen wie bei den früheren von Warburg eine Einwanderung von Quecksilber nicht bemerkt worden ist, hat Günther-Schulze (Ann. d. Phys. (4) **37,** 435. 1912) eine solche bei seinen Versuchen festgestellt. Das eingewanderte Quecksilber scheint nicht mehr herauszubringen und der ursprüngliche Zustand des Glases also nicht wieder herstellbar zu sein. Die Weiterverfolgung der Angelegenheit im Leipziger physikalisch-chemischen Institut ist durch den Krieg unterbrochen worden. Über die Leitfähigkeit von Natron-Kalk-Silikat-Gläsern berichtet R. Ambronn, Physik. Z. **19,** 401. 1918.

[2]) Weitere Einzelheiten und Literaturangaben in J. Königsberger, Z. f. Elektroch. **15,** 97. 1909; **16,** 162. 1910. Ann. d. Physik (4), **32,** 179. 1910.

[3]) Le Blanc, Z. f. Elektroch. **18,** 549. 1912. Ketzer, Z. f. Elektroch. **26,** 472. 1920.

einigen Promille oder Prozenten NaCl und KCl oder von Bleibromid mit NaCl und KBr nach vorhergehendem Erhitzen gegenüber reinem Bleichlorid, bzw. Bleibromid zeigt; sie kann bis auf das 300 fache steigen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die reinen Alkalihalogene bei gewöhnlicher Temperatur kein in Betracht kommendes Leitvermögen zeigen. Ob die Leitfähigkeitszunahme auf Elektronenleitfähigkeit beruht, ist noch nicht sichergestellt.

Über das Leitvermögen von festen Permutitgemischen hat Günther-Schulze Versuche angestellt[1]).

Leitfähigkeit von Salzdämpfen. Schon lange vor Aufstellung der Elektronentheorie sind Versuche über die Leitfähigkeit von Gasen, die Salzdämpfe enthalten, insbesondere von Arrhenius[2]), angestellt worden. Bringt man zwei Platinelektroden in eine Flamme, so findet man eine gewisse Leitfähigkeit, deren Betrag durch die Einführung von Salzdämpfen, die man durch Zerstäubung verdünnter Salzlösungen leicht bewerkstelligen kann, erheblich gesteigert wird.

Bei kleinen Spannungen gilt das Ohmsche Gesetz. Innerhalb dieser Grenze wurden von Arrhenius bei Konstanz der Spannung und des Elektrodenabstandes folgende Beobachtungen gemacht. Zerstäubung von destilliertem Wasser, von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure sowie von Ammoniumsalzen erhöhte die Leitung der reinen Flamme nicht merklich. Dagegen ergaben sich für Alkalisalze eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten.

1. Äquivalente Lösungen, d. h. solche, die pro Liter Gas äquivalente Mengen enthielten, zeigten für alle Salze eines und desselben Metalls nahe die gleiche Leitfähigkeit, solange die Konzentration gering war.

2. Verglich man die Leitfähigkeit äquivalenter Mengen von Dämpfen verschiedener Alkalisalze mit demselben negativen Radikal unter Konstanthaltung von Temperatur und Potentialdifferenz, so nahm die Leitfähigkeit in nachstehender Reihenfolge, welche die der Atomgewichte ist, ab: Cäsium, Rubidium, Kalium, Natrium, Lithium, Wasserstoff. Die Unterschiede waren sehr erheblich.

3. Die Leitfähigkeit eines jeden Metallsalzes wuchs nahe proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration.

Satz 1 glaubte Arrhenius durch die Annahme erklären zu müssen, daß in der Flamme alle Salze durch das überschüssige Wasser in Hydroxyde verwandelt würden, die dann zu einem ge-

---

[1]) Z. f. Elektroch. **25**, 330. 1919; **26**, 77. 1920.
[2]) Wiedem. Ann. **42**, 18. 1891.

wissen Bruchteil elektrolytisch dissoziiert wären. Als Träger der positiven Elektrizität sah er das betreffende Metallatom, als Träger der negativen in allen Fällen die Hydroxylgruppe an. Entsprechend der geringen Stromstärke konnte der Dissoziationsgrad nur klein sein. Auch das Quadratwurzelgesetz der Konzentration ließ sich plausibel deuten unter der Voraussetzung einer elektrolytischen Dissoziation, die der in Lösung völlig analog war.

Neuere Forschungen und Überlegungen, insbesondere die von Lenard und seinen Mitarbeitern, haben jedoch gelehrt, daß diese Auffassung nicht zutreffend ist. Die in der metalldampfhaltigen Bunsenflamme vorhandenen positiven Elektrizitätsträger werden vielmehr von Metallatomen dargestellt, die, während sie als solche frei und elektrisch neutral in der Flamme auftreten, durch eine äußere Einwirkung ein Elektron verlieren. Die Dauer des geladenen Zustandes ist im allgemeinen relativ kurz, sie gehen dann wieder in den neutralen Zustand über. Als Träger der negativen Elektrizität haben sich im wesentlichen freie Elektronen ergeben; daneben negative Ionen, die durch Anlagerung jener an neutrale Molekeln entstehen. Eine elektrolytische Spaltung findet, wenn überhaupt, nur in untergeordnetem Maße statt; man muß vielmehr annehmen, daß durch thermische Dissoziation oder eine chemische Einwirkung das Metallatom aus der Salzmolekel abgespalten wird, ohne daß elektrische Polarität auftritt. Erst, wie schon vorhin gesagt, durch eine weitere Aktion, indem z. B. bei starker Annäherung zweier Metallatome die elektrischen Felder ineinander greifen, wird dann ein Elektron (bzw. mehrere) abgespalten, und derartige Vorgänge liefern erst positive und negative Elektrizitätsträger. Die mannigfaltigen Einzelheiten sind in den unten angegebenen zusammenfassenden Abhandlungen zu finden[1]).

Unipolare Leitung. Schon vor etwa 100 Jahren beobachtete Erman, daß beim Hineinstecken der beiden Pole eines galvanischen Elementes in ein gut getrocknetes Stück Seife ein merkbarer andauernder Strom nicht zustande kam. Berührt man den positiven Pol mit der einen Hand, während man die angefeuchtete andere Hand auf die Seife bringt, so erhält man einen Schlag, der bei der Berührung des negativen Poles ausbleibt. Hieraus, sowie aus elektroskopischen Versuchen, ist zu schließen, daß der elektrische Strom aus dem negativen Pol ungehindert in die Seife eindringen kann, am positiven jedoch ein Hemmnis findet und bei Anlegung einer Nebenleitung sich

---

[1]) Becker, Jahrb. d. Rad. und Elektr. **13**, 139. 1916. Marx, Handbuch der Radiologie, Band 4. Schönborn, Z. f. Physik **4**, 118. 1921.

allein dieser bedienen muß. Erman nannte die Seife einen negativ unipolaren Leiter. Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde von Ohm darauf hingewiesen, daß im ersten Augenblick in der Seife eine Elektrolyse stattfindet, wodurch an der negativen Elektrode Alkali, an der positiven Fettsäure ausgeschieden wird. Letztere ist aber nicht leitend und hemmt deshalb den Stromdurchgang mehr oder weniger vollständig, je nach dem Wassergehalt der Seife.

Bildet die Elektrode selbst mit dem Elektrolyten bei anodischer Behandlung einen Niederschlag[1]), so hat man in der Hauptsache drei Fälle zu unterscheiden, zwischen denen mannigfache Übergänge vorhanden sind. Bei dem ersten bildet sich ein gut leitender, die Elektrode bedeckender Niederschlag, der diese vom Elektrolyten abschließt und selbst die Rolle der Elektrode übernimmt. Bei Blei in Schwefelsäure z. B. bedeckt sich die Anode mit Bleisuperoxyd, und an letzterem findet Sauerstoffentwicklung statt. Je nachdem der Niederschlag schlecht oder gut haftet, wird die feste Schicht mehr oder weniger dick werden.

Bei dem zweiten Fall bildet sich eine schlecht leitende, nicht gut haftende Schicht, die bei weiterer Elektrolyse wächst und einen großen Ohmschen Widerstand dem Strome entgegensetzt. Sie vermag aber den Zutritt des Elektrolyten zur Anode nicht zu verhindern, und so findet dauernd Auflösung des Metalls und keine Gasentwicklung statt.

In diesen beiden Fällen wird eine Umkehr der Stromrichtung im allgemeinen zur Zerstörung der Schicht auf chemischem oder mechanischem Wege (durch Wasserstoffentwicklung) führen.

Beim dritten Fall endlich, der nach den experimentellen Ergebnissen an eine sehr geringe Löslichkeit des entstehenden Niederschlages geknüpft ist, findet die Bildung einer nicht leitenden, das Metall von dem Elektrolyten trennenden Schicht statt, deren Isolationsvermögen noch durch Gasschichten verstärkt ist.

Bei genügend hoher Spannung kann an der isolierenden Schicht eine Entladung der Ionen erzwungen und die freien Elektronen können vorher oder nachher, je nachdem es sich um positive oder negative Ionen handelt, durch diese Schicht getrieben

---

[1]) Ein an Kathode (oder Anode) gebildeter Niederschlag vermag die Reduktion (bzw. Oxydation) des Elektrolyten zum großen Teil zu verhindern, indem er als Diaphragma wirkt. Ein solches Diaphragma wird bei Elektrolysen mitunter künstlich hervorgerufen, z. B. durch Zusatz von Chromat bei der Herstellung von Hypochlorit oder von Ammoniumpersulfat; hierbei unterbindet der sich auf der Kathode ablagernde dünne Überzug von Chromoxyd fast jede weitere Reduktion. Es findet lediglich Wasserstoffentwicklung statt.

werden. Wir haben also auch hier, ähnlich wie bei der vorhin besprochenen Elektrolyse des Glases, eine Entladung, die nicht an einer richtigen Elektrode, d. h. an einem guten Leiter erster Klasse, stattfindet. (Siehe später das Kapitel „Elektrolyse ohne Elektroden".) Diese Erscheinung hat man zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom verwertet. Verwendet man z. B. Aluminium als Anode in einer 1 n Lösung von Natriumkarbonat, so wird der Durchgang eines Stromes selbst von mehreren hundert Volt Spannung verhindert. Nimmt man Wechselstrom, so können die Stromstöße in der einen Richtung den Elektrolyten nicht passieren, in der anderen gehen sie aber durch ihn hindurch, — Ventilzellen[1]) —, ohne daß, wie es scheint, die Isolationsschicht zerstört wird; denn beim anodischen Stromstoß geht von Anfang an kein in Betracht kommender Strom durch die Zelle, was doch der Fall sein müßte, wenn die Schicht immer wieder regeneriert würde. Das verschiedenartige Verhalten der Isolation ist recht auffällig; es scheint fast, als ob die Entladungsspannungen der Anionen an der Grenze einer Gasschicht sehr hohe Werte annehmen. Die Werte sind von der Natur des Anions abhängig. Durch sinnreiche Schaltung mehrerer derartiger „Ventilzellen" läßt sich nicht nur die in der einen, sondern die in beiden Richtungen bewegte Elektrizitätsmenge des Wechselstroms in Gleichstrom überführen.

In dem Kapitel über „Passivität" kommen wir auf die Bildung schlecht leitender Überzüge an Elektroden nochmals zu sprechen.

Außer in den behandelten Fällen ist Unipolarität noch bei verschiedenen Schwefelmetallen (Schwefelsilber, Bleiglanz, Schwefelkies usw.) beobachtet worden. Diese Erscheinung hat eine wichtige Anwendung in dem Kristalldetektor der drahtlosen Telegraphie gefunden[2]), dessen Wirkung neuerdings Reichinstein[3]) durch eine interessante elektrochemische Theorie zu erklären versucht.

Technische Bedeutung. Die Kenntnis der Leitfähigkeiten der verschiedenen Lösungen (oder auch geschmolzenen Salze) unter den mannigfachsten Verhältnissen ist bei der rationellen Anlage eines elektrolytischen Betriebes unerläßlich. Denn man wird sein Augenmerk stets darauf zu richten haben, daß man mit möglichst gut leitenden Lösungen arbeitet. So wird man,

[1]) Günther-Schulze, Ann. d. Phys. (4) **41**, 593. 1913; Z. f. Elektroch. **20**, 592. 1914, sowie die anknüpfende Diskussion S. 596; Z. f. Physik **3**, 349. 1920.

[2]) Streintz und Wesely, Physik. Z. **21**, 42. 1920.

[3]) Z. f. physik. Chem. **95**, 457. 1920.

wenn nicht andere Umstände es verbieten, stets eine Chlorkaliumlösung einer Chlornatriumlösung gleicher molarer Konzentration vorziehen; auch wird man es vorziehen, in der Wärme, anstatt in der Kälte zu arbeiten, wenn nicht gerade die Erwärmung mehr Kosten verursacht als die Ersparnis an elektrischer Energie ausmacht, die durch die bessere Leitfähigkeit bewirkt wird. Da vielfach die Konzentrationen, mit denen man arbeiten kann, in ziemlich weiten Grenzen ohne Schaden für den Prozeß selbst geändert werden können, so wird man in diesen Fällen stets Lösungen von der Konzentration wählen, welche die größte spezifische Leitfähigkeit zeigt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß bei Elektrolyten, die in Wasser sehr löslich sind, die spezifische Leitfähigkeit (im Gegensatz zur äquivalenten!) zuerst mit steigender Konzentration ansteigt, dann aber wieder abnimmt. So ist bei 18° die spezifische Leitfähigkeit einer Schwefelsäure von 20% = 0,6527, von 25% = 0,7171, von 30% = 0,7388, von 35% = 0,7243, von 40% = 0,6800, von 70% = 0,2157. Man wird also, wenn es irgend angeht, Schwefelsäure von 25 bis 35% als Elektrolyten wählen.

Muß man mit einem relativ schlechten Elektrolyten arbeiten, wie z. B. bei der elektrolytischen Chromsäureregeneration, bei der man eine Lösung oxydiert, die nur ca. 100 *g* Chromoxyd als schwefelsaures Salz im Liter enthält, so sucht man die Leitfähigkeit zu erhöhen durch Zufügung eines anderen für den Prozeß unschädlichen Elektrolyten, im vorliegenden Fall von Schwefelsäure. Und zwar fügt man nur so viel Schwefelsäure hinzu, bis die spezifische Leitfähigkeit des gemischten Elektrolyten das Maximum zeigt. Man wird vielfach zu eigenen Messungen schreiten müssen, um die besten Verhältnisse ausfindig zu machen.

Daß die praktische Verwendung zu schlechter Leiter in manchen Fällen sogar äußerst feuergefährlich werden kann, zeigt die Untersuchung über die Ursache von Benzinbränden[1]); die durch Reibung erzeugten elektrostatischen Ladungen können infolge der schlechten Leitfähigkeit des reinen Benzins nicht schnell genug abgeführt werden; es kommt zur Funkenbildung, die dann ihrerseits leicht Explosionen veranlassen kann. Ein Zusatz von etwas ölsaurer Magnesia, Essigsäure oder Alkohol vermehrt die Leitfähigkeit des Benzins so weit, daß nun eine Funkenbildung bei guter Erdung der Behälter nicht mehr eintritt. Eine kräftige Durchwirbelung des Benzins, die die auf-

[1]) G. Just, Z. f. Elektroch. **10**, 202. 1904. Holde, Z. f. Elektroch. **22**, 195. 1916. Verhandlgn. d. Deutschen Physik. Ges. **21**, 465. 1919.

tretende Ladung schnell beseitigt, drückt ebenfalls die Feuergefährlichkeit stark herab.

Die beim Arbeiten mit anderen schlecht leitenden organischen Flüssigkeiten wie Aceton, Äther, plötzlich entstehenden Brände dürften in gleicher Weise zu erklären sein.

VI.

Elektrische Endosmose.

Wanderung von suspendierten Teilchen und Kolloiden.

Schon im Jahre 1807 wurde von Reuß die Beobachtung gemacht, daß bei der Elektrolyse von Wasser, das durch eine Kapillare oder ein System von Kapillaren (Diaphragma) in zwei Teile gesondert ist, dieses von der Anode zur Kathode übergeführt wird. Mit diesen Erscheinungen der elektrischen Endosmose haben sich später namentlich Quincke und G. Wiedemann beschäftigt, von denen letzterer folgende Gesetzmäßigkeit für eine und dieselbe Flüssigkeit fand: Die Menge der in gleichen Zeiten durch die Tonwand übergeführten Flüssigkeit ist der Intensität des Stromes (= Stromstärke) direkt proportional und unter sonst gleichen Bedingungen von der Oberfläche und Dicke der Tonwand unabhängig. Dabei ist vorausgesetzt, daß sich das Flüssigkeitsniveau zu beiden Seiten der Kapillaren nicht ändert. Läßt man eine solche Änderung zu, so stellt sich schließlich bei einer bestimmten, mit der Stromstärke wechselnden Höhendifferenz ein Gleichgewichtszustand ein, der dadurch zustande kommt, daß durch den hydrostatischen Gegendruck die Wirkungen der elektrischen Kraft gerade kompensiert werden. Bei einem zu großen Querschnitt der Kapillaren kommt es nicht zur Ausbildung einer Höhendifferenz.

Probiert man die verschiedenen Diaphragmenmaterialien durch, so zeigt sich meistens, daß das Wasser zur Kathode wandert; bei einigen tritt aber auch Wanderung zur Anode ein.

Geht man zu anderen Lösungsmitteln über, so trifft man auf analoge Verhältnisse: je nach der Art des Diaphragmas und des Lösungsmittels Wanderung zur Anode oder Kathode.

Beim Übergang zu Lösungen werden die Erscheinungen noch mannigfaltiger[1]). Die Wanderungsrichtung der Flüssigkeit hängt dann auch ab von der Natur der zugesetzten Ionen. So findet man z. B., daß bei Benutzung eines Diaphragmas, in dem reines Wasser

[1]) Siehe z. B. Bethe und Toropoff, Z. f. physik. Chem. **89**, 597. 1915.

zur Kathode wandert, ein Zusatz von Alkali unter sonst gleichbleibenden Bedingungen die in der Zeiteinheit übergeführte Wassermenge vermehrt, ein Zusatz von Säure, je nach der Konzentration, sie vermindert, gleich Null macht oder die Bewegungsrichtung ändert. Wandert das reine Wasser von vornherein zur Anode, so wirkt Zusatz von Säure verstärkend auf die Überführung, Zusatz von Alkali schwächend oder die Richtung umkehrend.

1809 wurde von Reuß die Erscheinung der Kataphorese entdeckt, die darin besteht, daß auch suspendierte Teilchen, wie Ton usw., unter dem Einfluß eines Potentialgefälles in einer Flüssigkeit wandern und zwar im Wasser mit dem negativen Strom; in neuester Zeit hat man derartige Wanderungen bei Suspensionen und Kolloiden eingehend studiert (siehe S. 110). Man unterscheidet positive und negative Suspensionen, d. h. solche, die zur Kathode, und solche, die zur Anode wandern. Zu den ersteren gehören Ton, Quarz, Seide, Gold, Platin, Kadmium-, Antimon-, Arsensulfid, Molybdänblau, Indigo, zu den letzteren Ferri-, Aluminium-, Chromhydroxyd, Hämoglobin, Methylviolett. Die Verhältnisse liegen völlig analog denen der elektrischen Endosmose. Der Wanderungssinn eines kleinen Teilchens ist von der Natur der Suspension und vom Lösungsmittel abhängig. Bei Lösungen kommen die Einflüsse der Ionen des gelösten Stoffes hinzu, von denen H^+ und OH^- besonders wirksam sind.

Interessant ist, daß der Gegensatz zwischen positiven und negativen Kolloiden auch bei ihrer Ausfällung zutage tritt. Die positiven werden leichter durch NaOH, die negativen durch HCl ausgefällt. Erstere werden auch durch die negative Elektronen enthaltenden β-Radiumstrahlen gefällt, letztere nicht. Bringt man schließlich beide Arten von Kolloiden miteinander in Berührung, so fällen sie einander aus; doch ist hierbei die Innehaltung bestimmter Mengenverhältnisse nötig, sonst findet keine Ausfällung statt[1]).

Wie können wir uns nun die Bewegung der Flüssigkeiten und der Suspensionen unter der Einwirkung einer elektrischen Kraft erklären? Dazu erscheint die Annahme nötig, daß wir es auch in diesen Fällen, wie bei den Ionen, mit elektrischen Ladungen zu tun haben, und sie ergibt sich unmittelbar aus der Überlegung, daß den verschiedenen Kationen und Anionen der Lösungsmittel bzw. der gelösten Stoffe verschiedene Adsorptions-

[1]) Näheres in H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909 und Z. f. physik. Chem. **73,** 385. 1910; sowie bei Zsigmondy, Z. f. Elektroch. **92,** 600. 1918. Über Hydrosole radioaktiver Produkte berichtet Godlewski, Kolloid-Z. **14,** 229. 1914.

koeffizienten zukommen, die außerdem noch von dem Material des festen Stoffes abhängen. Wird z. B. das negative Ion von der Kapillarwand stärker adsorbiert, so wird sich an dieser (bez. in der ihr anliegenden Wasserhaut) eine Schicht mit überschüssiger negativer Ladung bilden, die als unbeweglich angesehen werden kann. Infolgedessen wird die in der Kapillare befindliche Flüssigkeitsschicht einen Überschuß an positiven Ionen erhalten, die sich in möglichster Nähe jener negativen Schicht ansammeln werden. Unter einem angelegten Potentialgefälle können (wenn wir von anderen Ionen für den Augenblick absehen) sich nur die beweglichen, überschüssigen positiven Ionen bewegen; wir haben also Verhältnisse, als ob die Wanderungsgeschwindigkeit des negativen Ions gleich Null wäre. Die Einschaltung einer Kapillare ist demnach der Zwischenschaltung eines Lösungsmittels zu vergleichen, in dem die Überführungszahl des Kations gleich eins ist. Bei der Wanderung des Kations durch die Kapillare wird das Lösungsmittel mitgeführt; es ist dies plausibel, weil wir ja wissen, daß die Ionen eng mit einer gewissen Menge Lösungsmittel „assoziiert" sind.

Außer den überschüssigen positiven Ionen sind natürlich noch andere negative und ebensoviele positive Ionen vorhanden, die sich in gewöhnlicher Weise an der Leitung beteiligen und die eben geschilderte Wirkung mehr oder weniger verwischen werden, schon aus dem Grunde, weil die positiven und negativen Ionen im allgemeinen verschieden hydratisiert sind. Deshalb sind konzentriertere Lösungen zu den Versuchen wenig geeignet.

Haben wir an Stelle einer feststehenden Kapillare suspendierte Teilchen in der Flüssigkeit, so werden sich diese einzelnen Teilchen in gleicher Weise wie vorhin die Kapillare elektrisch laden; da sie aber frei beweglich sind, können sie jedem elektrischen Impulse frei folgen, und ihr Verhalten wird dem eines mehrwertigen Ions zu vergleichen sein. Die Ladung wird auch hier davon abhängen, ob die positiven oder negativen Ionen stärker adsorbiert werden.

Während wir in einer Elektrolytlösung punktförmige elektrische Doppelschichtsysteme haben, erhalten wir in den beiden soeben besprochenen Fällen infolge von Adsorptionserscheinungen elektrische Doppelschichtsysteme von größerer Ausdehnung, und wir haben bereits auf S. 110 gesehen, daß Überlegungen, die für Ionen gelten, auf gröber disperse Teilchen ausgedehnt werden können. Von diesem Gesichtspunkt aus bietet die Tatsache, daß bei Anlegung einer Spannung eine Bewegung, sei es des Lösungsmittels oder des suspendierten Stoffes, eintritt, nichts Überraschendes. Umgekehrt können wir durch Hindurchpressen von Flüssigkeiten

durch eine Kapillare oder durch Fallenlassen kleiner Teilchen in einer Flüssigkeit einen elektrischen Strom erzeugen. Im ersteren Falle gilt (falls das Poiseuillesche Gesetz erfüllt ist) die Beziehung:

$$E = \frac{P \cdot E' \cdot D}{4 \pi \eta \varkappa}.$$

Hier bedeuten E die Spannung zwischen den beiden Enden der Kapillaren, P den hydrostatischen Druck, mit dem die Flüssigkeit durch die Kapillare gepreßt wird, D die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit, $\varkappa$ und η ihre spezifische Leitfähigkeit und innere Reibung. E' ist die Spannung zwischen Kapillarwand und Flüssigkeit.

Beim gewöhnlichen Fließen von Lösungen kann kein Strom entstehen, weil dabei beide Ionenarten, also gleiche positive und negative Ladungen mit gleicher Geschwindigkeit in derselben Richtung bewegt werden.

Im Kapitel „Bestimmung einzelner Potentialsprünge" kommen wir auf diese auf Adsorptionserscheinungen beruhenden elektrischen Doppelschichten und ihre durch sie hervorgerufenen elektrokinetischen Potentialsprünge zurück.

Da von den Suspensionen über die Kolloide zu den wirklichen Lösungen ein allmählicher Übergang stattfindet, so ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß auch Nichtelektrolyte von großem Molekulargewicht bei angelegter Spannung wandern. Bisher liegen darüber nur die schon Seite 72 erwähnten Versuche von C o e h n vor, nach denen bei Rohrzucker eine Wanderung tatsächlich vorhanden ist. Ob freilich der Rohrzucker auch in optisch leeren Lösungen wandert, die erst später L e B l a n c und W o l s k i [1]) herzustellen gelehrt haben, bleibt eine noch offene Frage.

Speziell für schlechtleitende Stoffe, sogenannte „Dielektrika", konnte derselbe Forscher[2]) bemerkenswerterweise die Gültigkeit des Satzes feststellen, daß Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante (D) sich positiv laden bei Berührung mit Stoffen von niederer Dielektrizitätskonstante. Danach erlaubt lediglich die Kenntnis von D des Kapillarenmaterials und der Flüssigkeit (reines Wasser bzw. schlechtleitende organische Flüssigkeiten) den Ladungssinn und die Bewegungsrichtung bei der Elektroendosmose zu bestimmen. Auch die maximalen Steighöhen, bis zu

---

[1]) Ber. d. math.-phys. Kl. d. sächs. Ak. d. Wiss. **52**, 24. 1920. Kolloidchem. Beih. **13**, 137. 1920.

[2]) Ann. d. Phys. **64**, 217. 1898; Z. f. Elektroch. **16**, 586. 1910.

denen die verschiedenen Flüssigkeiten unter vergleichbaren Bedingungen in derselben Kapillare emporgetrieben wurden, erwiesen sich als abhängig von D. Mit wenigen Ausnahmen galt für 24 untersuchte Flüssigkeiten folgende Beziehung:

$$\frac{h_x}{h_{\text{Eichfl.}}} = \frac{D_x - D_{\text{Glas}}}{D_{\text{Eichfl.}} - D_{\text{Glas}}}.$$

Hier bedeuten $h_{\text{Eichfl.}}$, bzw. h_x die maximalen Steighöhen der Eichflüssigkeit, bzw. der zu untersuchenden Flüssigkeit in derselben Glaskapillare, D_x, $D_{\text{Eichfl.}}$, D_{Glas} die verschiedenen Dielektrizitätskonstanten.

Wasser, mit der $D = 80$, wanderte stets zur negativen Elektrode und wies die größte Steighöhe auf.

Die gleichen Gesetzmäßigkeiten wurden bei der Umkehrung der elektroendosmotischen Überführung, beim Studium der EK der „Strömungsströme", wiedergefunden.

Von dem Auftreten der soeben geschilderten endosmotischen Vorgänge hat übrigens in neuester Zeit die Technik Vorteil zu ziehen versucht[1]). Bringt man z. B. in ein Gefäß mit zwei einander gegenüberstehenden, voneinander isolierten metallenen Wänden, die mit Löchern versehen sind und als Elektroden dienen, nasse Torfmassen und leitet einen elektrischen Strom hindurch, so quillt durch die Löcher der Kathode Wasser (hübscher Vorlesungsversuch). Die Torfmasse selbst, die getrocknet wird, wirkt als Diaphragma; das Wasser wird demgemäß zur Kathode geführt und kann dort abfließen. Ob die in großem Maßstabe angestellten Versuche zu einer wirtschaftlichen Verwertung des Verfahrens geführt haben, ist bisher nicht bekannt geworden.

In ähnlicher Weise soll aus Rübenschnitzeln der zuckerhaltige Saft an der Kathode gesammelt und daraus der Zucker gewonnen werden. Auch in der Tonindustrie und Keramik, bei der Erzabscheidung, auf dem Gebiete der Gummireinigung sowie in der Serumfabrikation soll die Elektroendosmose erfolgreiche Anwendung gefunden haben. Desgleichen sind Versuche über elektrische Gerbung angestellt worden, bei denen elektrische Endosmose und Kataphorese die Hauptrolle zu spielen scheinen, indem sie die Gerbflüssigkeit, die z. T. kolloider Natur ist, durch die Poren der Häute hindurchtreiben.

---

[1]) D. R. P. 124 430, 124 509, 124 510, 128 085. Z. f. Elektroch. **19**, 246—248. 1913; D. R. P. 251 098, 253 429, 253 563, 253 931. Z. f. Elektroch. **22**, 134—136. 1916; D. R. P. 279 495, 283 285, 286 678, 283 886. Z. f. Elektroch. **26**, 113—114. D. R. P. 311 052, 311 053.

VII.

Elektromotorische Kräfte.

Nachdem wir uns bisher vorwiegend mit dem einen Faktor der elektrischen Energie, der Elektrizitätsmenge, beschäftigt haben, soll das folgende Kapitel von dem anderen Faktor, der elektromotorischen Kraft, handeln.

Bestimmung der elektromotorischen Kräfte[1]). Wie schon in der Einleitung angedeutet, kann man die elektromotorische Kraft eines Elementes nach dem Ohmschen Gesetz

$$J = \frac{E}{W_1 + W_2}$$

bei Anwendung eines empfindlichen Galvanometers bestimmen, indem man den äußeren Widerstand W_2 so groß nimmt, daß der innere W_1 dagegen verschwindet. Alsdann verhalten sich die Galvanometerausschläge, die durch zwei verschiedene nacheinander in denselben Stromkreis gebrachte Elemente bewirkt werden, wie die elektromotorischen Kräfte. Nimmt man als Hilfselement ein Normalelement, so erhält man leicht die elektromotorische Kraft des anderen Elementes in Volt. Hat man Besorgnis, daß der innere Widerstand gegen den äußeren nicht verschwindet, so kann man sich in der Weise helfen, daß man beide Elemente zuerst hintereinander, dann gegeneinander schaltet und die betreffenden Ausschläge abliest. Es gilt die Beziehung:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{E_1 + E_2}{E_1 - E_2},$$

und E_1, die gesuchte elektromotorische Kraft, ist:

$$E_1 = E_2 \frac{J_1 + J_2}{J_1 - J_2}.$$

Häufiger noch als die soeben angegebenen Verfahren ist die Poggendorffsche Kompensationsmethode in Gebrauch. Sie besteht darin, daß man die zu messende elektromotorische Kraft durch eine andere elektromotorische Kraft, die man kennt, gerade kompensiert. Man bedient sich dabei zweckmäßig folgender Anordnung (Fig. 21):

$B\,C$ stelle den auf einem Meterstab aufgespannten Meßdraht einer Wheatstoneschen Brücke oder den einer Walze

---

[1]) Näheres: Kohlrausch, Praktische Physik, XII. Aufl. 1914. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, III. Aufl. 1910.

(gewöhnlich mit etwa 10 Ohm Widerstand) dar; in A befinde sich ein Akkumulator, in F ein Ausschalter. Ist letzterer eingeschaltet, so fließt Strom durch den Draht BC, und es findet zwischen den Punkten B und C ein Potentialabfall statt. Um diesen kennen zu lernen, schaltet man in den Nebenstromkreis BD ein Normalelement N und ein Elektrometer oder empfindliches Galvanometer oder sonst irgend ein „Nullinstrument" ein und verschiebt den Schleifkontakt D solange auf dem Draht BC, der in allen seinen Teilen gleichen Widerstand haben soll, bis das Elektrometer E Stromlosigkeit anzeigt. Dann ist der Potentialabfall zwischen den Punkten B und D gerade gleich der bekannten EK des Normalelements, und man kann aus dem Längenverhältnis $BD : BC$ den Potentialabfall zwischen den Punkten BC und damit auch den pro Millimeter Brückendraht berechnen. Die Messung einer unbekannten EK geschieht nun einfach in der Weise, daß diese an Stelle des Normalelements in den Nebenstromkreis eingeschaltet und der Kontakt D solange verschoben wird, bis Stromlosigkeit in E vorhanden ist. Es ist dann die gesuchte EK gleich dem durch die vorige Messung bekannten Potentialabfall zwischen B und der Stelle des Drahtes, auf dem der Schleifkontakt jetzt ruht.

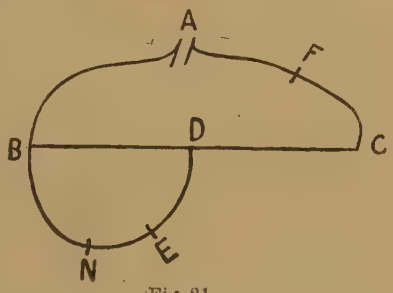


Fig. 21.

Wenn wir die EK eines Elementes messen, so wollen wir im allgemeinen den Wert haben, der ihm bei geöffnetem Stromkreis zukommt. Denn eine Messung bei der Betätigung eines Elementes wird uns vielfach ganz unbestimmte Werte liefern, da sich der Zustand der Elektroden oder des Elektrolyten ändert. Nun ist aber weder bei der elektrometrischen Messung noch insbesondere bei der galvanometrischen die Bedingung der Stromlosigkeit strenge erfüllt, denn jedes Instrument bedarf zur Anzeige einer bestimmten Elektrizitätsmenge, welche die zu prüfende Kombination zu liefern hat. Wir müssen also sorgfältig darauf achten, daß die nötige Elektrizitätsmenge nicht zu groß und der Zustand, den wir messen, nicht wesentlich anders ist wie der, den wir zu messen glauben. Tatsächlich sind bei der Messung von Gaselementen und ähnlichen nicht selten grobe Irrtümer dadurch entstanden, daß der Empfindlichkeit der Galvanometer oder der Kapazität der Elektrometer zu wenig Beachtung geschenkt worden

ist. Bei sehr kleinen Kapazitäten sowie bei sehr großen Widerständen wird man sich mit Vorteil des Quadrantelektrometers bedienen, dessen Beschreibung in der angegebenen Literatur zu finden ist.

Als Normalelemente[1]) bezeichnet man Elemente, die leicht reproduzierbar sind, deren EK sich bei geringer Stromentnahme lange Zeit hindurch nicht merklich ändert, und deren Abhängigkeit vom Druck und insbesondere von der Temperatur genau bekannt ist. Die gebräuchlichsten sind folgende:

1. Das sogenannte Helmholtzsche Kalomelelement, bestehend aus Zink/Zinkchloridlösung vom spez. Gewicht 1,409 bei 15°/Kalomel/Quecksilber. Dies Element hat, nach Vorschrift hergestellt, bei 15° (nahezu) die EK 1 Volt; die Änderung der letzteren mit steigender Temperatur ist sehr gering, = + 0,00007 Volt pro 1°.

2. Das Clarkelement, bestehend aus Zink (besser 10 bis 15%iges Amalgam)/Paste von Zinksulfat/Paste von Quecksilberoxydulsulfat/Quecksilber, hat, nach Vorschrift der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt hergestellt, eine EK von 1,4328—0,00119 $(t - 15) - 0{,}000007\ (t - 15)^2$ Volt, wo t die Versuchstemperatur bedeutet[2]).

3. Das Weston- oder Kadmiumelement, bestehend aus 12,5%igem Kadmiumamalgam/Paste von Kadmiumsulfat/Paste von Quecksilberoxydulsulfat/Quecksilber, hat, nach Vorschrift hergestellt, eine EK von $1{,}01830 - 0{,}000038\ (t - 20°) - 0{,}00000065\ (t - 20°)^2$ Volt. Es hat vor dem Clark-Element den Vorteil, daß sein Temperaturkoeffizient nahezu Null ist, und wird am häufigsten gebraucht[3]). Es empfiehlt sich, den Temperaturbereich von 10—25° nicht zu verlassen.

Für genaue Messungen läßt man sich ein Normalelement von der Technischen Reichsanstalt kommen. Letztere eicht die EK durch Bestimmung von Widerstand und Stromstärke.

Umkehrbare und nicht umkehrbare Ketten. Jede Anordnung, bei der infolge sich vollziehender chemischer Reaktionen oder auch physikalischer Vorgänge, wie Diffusion usw., elektrische Energie geliefert werden kann, bezeichnet man mit dem Namen einer galvanischen Kette. Ob die Reaktion sich zwischen festen oder flüssigen Körpern oder unter Mitwirkung gasförmiger Stoffe abspielt, kommt hierbei nicht in Betracht. Man kann nun sämt-

---

[1]) Van Ginneken und Kruyt, Z. f. physik. Chem. **77,** 744. 1911.

[2]) Pollitzer, Z. f. physik. Chem. **78,** 374. 1912.

[3]) von Steinwehr, Z. f. physik. Chem. **88,** 229. 1914; Z. f. Physik **1,** 261. 1920. Jaeger und von Steinwehr, Z. f. physik. Chem. **97,** 319. 1921.

liche Ketten oder Elemente, wie man sie auch nennt, in zwei Klassen teilen: in umkehrbare und in nicht umkehrbare. Zur ersten Klasse gehört z. B. das Daniellelement: Zink/Zinksulfatlösung/Kupfersulfatlösung/Kupfer. Denken wir uns die EK des Daniellelements durch eine gegengeschaltete gerade kompensiert. Verringern wir die letztere ein wenig, so betätigt sich das Element; es geht Zink in Lösung, und Kupfer wird ausgeschieden. Erhöhen wir die gegengeschaltete etwas über die des Daniell, so geht Kupfer in Lösung, Zink wird ausgeschieden, und es stellt sich genau der ursprüngliche Zustand wieder her. Man kann, theoretisch gesprochen, von einem umkehrbaren Element sagen, daß die maximale, bei seiner Betätigung (bei konstanter Temperatur) zu gewinnende elektrische Energie gerade genügt, um es in seinen Anfangszustand zurückzuführen. Damit ist zugleich seine Definition gegeben.

Ein Typus für ein nicht umkehrbares Element ist das zuerst von Volta angegebene: Zink/verdünnte Schwefelsäure/Silber. Läßt man dies Element sich betätigen, so geht Zink in Lösung, und an der Silberelektrode wird Wasserstoff ausgeschieden, der entweicht. Aus letzterem Umstande ist schon ersichtlich, daß der ursprüngliche Zustand nicht mehr herstellbar ist, wenn man einen Strom in der entgegengesetzten Richtung hindurchschickt. Es geht dann vielmehr Silber in Lösung, und Wasserstoff wird am Zink ausgeschieden.

Eine Eigenschaft der umkehrbaren Elemente ist, daß sie die EK, die sie unmittelbar nach ihrer Zusammensetzung zeigen, bei nicht zu starker Inanspruchnahme auch nahezu beibehalten, so lange überhaupt noch Material für die nötigen chemischen Reaktionen vorhanden ist. Bei den nicht umkehrbaren dagegen sinkt die anfänglich höhere EK; man spricht deswegen auch von unpolarisierbaren und von polarisierbaren Elementen. Die näheren Einzelheiten werden im Kapitel über die Polarisation besprochen werden. Hier sei nur erwähnt, daß — von Ausnahmen abgesehen — ein nicht zu unedles Metall, das in eine Lösung taucht, die eine genügende Anzahl der betreffenden Metallionen enthält, am besten in eine gesättigte Lösung mit überschüssigem, festem Bodenkörper, bei mäßiger Stromdichte[1]) eine (nahezu) unpolarisierbare Elektrode vorstellt. Beim Daniellelement sind

[1]) Unter Stromdichte versteht man die Stromstärke pro Quadratzentimeter der Elektrodenoberfläche. Während der Gesamtwert der Stromstärke an Anode und Kathode natürlich stets gleich sein muß, kann die Stromdichte je nach der Größe der einzelnen Elektrodenoberflächen stark variieren, und man unterscheidet deswegen Anoden- und Kathodenstromdichte.

beide Elektroden und demnach auch die ganze Kette (nahezu) unpolarisierbar.

Wir werden uns im folgenden vorzugsweise mit den umkehrbaren Ketten beschäftigen, deren Verhältnisse bei dem heutigen Stande der Wissenschaft gut zu übersehen und auch zahlenmäßig zu verfolgen sind.

Zusammenhang zwischen chemischer und elektrischer Energie. Wir müssen jetzt die Frage beantworten: Wie ist die von einem Element zu gewinnende elektrische Energie aus der chemischen Energie zu berechnen, oder besser gesagt, aus den Wärmetönungen der sich abspielenden Reaktionen. Schon auf Seite 50 haben wir gesehen, daß die ursprünglich von Helmholtz und William Thomson gemachte Annahme, wonach sich die betreffenden Wärmemengen glatt in elektrische Energie umsetzen sollten, sich in der Folge als nicht stichhaltig erwiesen hat. Nur in vereinzelten, ganz bestimmten Fällen findet diese einfache Beziehung statt. Vor etwa 40 Jahren ist es den Bemühungen von Gibbs, Braun und Helmholtz gelungen, die vorhandene Gesetzmäßigkeit rechnerisch zu fassen.

Der erste Hauptsatz der Energetik sagt aus, daß keine Energie aus nichts erzeugt werden oder verschwinden kann, sondern daß die Gesamtsumme der Energie konstant ist.

Damit ist aber nichts über die Möglichkeit der Umwandlung der einen Energieart in die andere gesagt, und nach dem ersten Hauptsatz allein erscheint es wohl möglich, Wärme von konstanter Temperatur in Arbeit zu verwandeln. Dann würden wir der teuren Kohlen als Brennmaterial nicht mehr bedürfen und z. B. einen Eisenbahnzug in Bewegung setzen können, indem wir uns der Wärme der Umgebung als Energiequelle bedienten. Tatsächlich hat nun aber die Erfahrung gelehrt, daß ein derartiges Perpetuum mobile zweiter Art nicht existiert, und aus dieser Erkenntnis heraus hat man den zweiten Hauptsatz aufgestellt, der die unbeschränkte Verwandelbarkeit der Energie ausschließt. Clausius hat ihn durch die Worte ausgedrückt, daß Wärme nicht von selbst von niederer auf höhere Temperatur übergehen könne. Nach Nernst können wir eine andere Fassung wählen und sagen, daß jeder Vorgang, der sich in einem beliebigen System von selbst, d. h. ohne Zufuhr von Energie in irgend einer Form abspielt, imstande ist, bei richtiger Ausnützung ein endliches Quantum äußerer Arbeit zu liefern. Umgekehrt bedarf es einer Zufuhr von Arbeit, um einen derartig verlaufenden Vorgang rückgängig zu machen. Beim Fehlen eines freiwillig verlaufenden Vorganges tritt überhaupt keine Arbeitsleistung ein, bei konstanter Temperatur z. B. keine Umwandlung von

Wärme in Arbeit (bei Ausschluß jeder gewaltsamen Zustandsänderung.) Es sei betont, daß beide Hauptsätze der Energetik Erfahrungssätze sind.

Man hat weiter ein großes Interesse daran, die maximale äußere Arbeit kennen zu lernen, die ein freiwillig verlaufender Vorgang liefert, denn diese Arbeit ist für die Charakterisierung des Vorganges wichtig. Andere Werte als den der maximalen Arbeit zu erforschen, lohnt offenbar nicht der Mühe, da diese unbestimmt sind und bis zu Null variieren können.

Eine nähere Überlegung lehrt, daß die maximale Arbeit erhalten wird, wenn der Vorgang umkehrbar oder reversibel geführt wird, oder mit anderen Worten derart, daß in jedem Augenblick, theoretisch gesprochen, Gleichgewicht herrscht.

Man kann nun einen Vorgang umkehrbar auf mehreren Wegen isotherm sich vollziehen lassen; sind die einzelnen maximalen Arbeiten dann gleich? Die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art erfordert die Gleichheit. Kennen wir also die maximale auf einem Wege zu gewinnende Arbeit, z. B. die auf osmotischem, so ist uns auch der Betrag der bei der Zustandsänderung zu gewinnenden maximalen elektrischen Energie und bei bekannter Stoffmenge nach dem Faradayschen Gesetz ohne weiteres die zugehörige EK bekannt, da

$$E = \frac{\text{Energie}}{\text{Elektrizitätsmenge}} \text{ ist.}$$

Daraus erhellt, wie wichtig es speziell für die Berechnung der elektromotorischen Kräfte ist, die maximale, bei einem isothermen Vorgange zu gewinnende äußere Arbeit zu kennen, und wir werden von dieser Erkenntnis später Gebrauch machen. Wir können sie auch in der Form aussprechen, daß wir sagen: bei einem isothermen, umkehrbar geleiteten Kreisprozeß ist die Summe der geleisteten Arbeit gleich Null.

Von ganz besonderem Interesse ist es, die auch für die Elektrochemie wichtige maximale Arbeit kennen zu lernen, die der Übergang einer bestimmten Wärmemenge von höherer auf niedere Temperatur zu leisten vermag; denn auch dieser Übergang ist, wie die Erfahrung lehrt, ein freiwillig verlaufender Vorgang. Um diese Arbeit zu ermitteln, müssen wir einen Prozeß ersinnen, der es uns ermöglicht, Wärme von höherer Temperatur umkehrbar auf niedere Temperatur zu bringen. Ein solcher läßt sich in der Tat unschwer finden. Als Wärmeüberträger bzw. als Vermittler für die Umsetzung von Wärme in Arbeit bedient man sich dabei eines idealen Gases, weil sich hier die Rechnungen besonders einfach gestalten. Wir müssen nämlich die Arbeitsgröße berechnen,

die gewonnen wird, wenn ein Gas von dem Volum v und dem Druck p isotherm zum Volum v_1 und dem Druck p_1 übergeht. Diese Arbeitsgröße ist gleich der, die eine „ideale" Lösung von der Verdünnung v und dem osmotischen Druck p beim isothermen Übergang zur Verdünnung v_1 und dem osmotischen Druck p_1 liefert. Da wir letzterer später häufig benötigen werden, so ist die Ableitung von doppeltem Interesse, und wir wollen näher darauf eingehen.

Haben wir in Berührung mit Flüssigkeit gesättigten Dampf vom Volum v und dem Druck p und lassen wir das Volum sich isotherm unter dem konstanten Druck p bis zum Volum v_1 ausdehnen, so ist die dabei in maximo zu gewinnende Arbeit leicht zu berechnen. Denken wir uns den Zuwachs, den das ursprüngliche Volum empfängt, in unendlich kleine Teilchen geteilt und nennen das einzelne Teilchen dv, so ist die Arbeit, die bei der Ausdehnung um dv gewonnen wird, gleich $p\,dv$, die Gesamtarbeit gleich $p\int_v^{v_1} dv$, d. h. gleich p mal der Summe dieser kleinen Teilchen dv, und zwar die Summe genommen über die Differenz von v_1 und v, also gleich $p\,(v_1 - v)$.

In dem für uns in Betracht kommenden Fall liegt aber die Sache nicht ganz so einfach, da der Druck nicht konstant bleibt, sondern sich mit fortschreitender Volumänderung stetig ändert bis zum Drucke p_1. Wir haben jetzt nicht nur die dv zu summieren, sondern müssen die unendliche Anzahl der unendlich kleinen Arbeitsgrößen $p\,dv$ summieren, wo p nicht mehr konstant, sondern eine „Funktion" von v ist, d. h. stets den zu dem betreffenden v gehörigen Wert besitzt. Wir schreiben

$$A = \int_v^{v_1} p\,dv.$$

p und v sind in bestimmter und uns bekannter Weise voneinander abhängig.

Bedeutet v das Volum des Grammols eines Gases, so gilt (s. S. 53):

$$pv = RT,$$

$$p = \frac{RT}{v}.$$

Substituieren wir diesen Ausdruck für p und bringen gleichzeitig die konstanten Werte vor das Summenzeichen (Integralzeichen), so wird:

$$A = RT\int_v^{v_1} \frac{dv}{v}.$$

Wir haben es jetzt nur noch mit einer Veränderlichen zu tun. Dieses Integral ist lösbar, und es ist:

$$A = R\,T \ln \frac{v_1}{v} = \frac{RT}{0{,}4343} \log \frac{v_1}{v}.$$

Statt dessen kann man auch schreiben, da nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz $\frac{v_1}{v} = \frac{p}{p_1}$ ist:

$$A = R\,T \ln \frac{p}{p_1} = \frac{RT}{0{,}4343} \log \frac{p}{p_1};$$

(ln bedeutet den natürlichen, log den dekadischen Logarithmus.)

Wir ersehen aus der Formel, daß die zu gewinnende Arbeit proportional der absoluten Temperatur ist, und ferner, daß es nicht auf die absoluten Werte der Drucke bzw. Volumina, sondern nur auf das beiderseitige Verhältnis ankommt. Der Betrag der Arbeit ist demnach derselbe, gleichgültig, ob ein Mol eines Gases vom Druck 10 auf 1 oder vom Druck 1 auf $\frac{1}{10}$ übergeht.

Es sei noch daran erinnert, daß, wenn wir A in mittleren Grammkalorien haben wollen, $R = 1{,}987$, wenn wir es in Grammzentimetern ausdrücken wollen, $R = 84\,800$ und wenn wir es in Joule bzw. Erg haben wollen, $R = 8{,}316$ bzw. $8{,}316 \cdot 10^7$ zu setzen ist.

Dehnt sich also ein Grammol eines Gases derart aus, daß sein Druck auf $\frac{1}{100}$ sinkt, bzw. sein Volum auf das Hundertfache steigt, so kann bei $T = 290°$ (17° C) folgende maximale Arbeit dabei gewonnen werden:

$$A = \frac{1{,}985 \cdot 290}{0{,}4343} \log \frac{100}{1}\, g\text{-cal} = 2651\, g\text{-cal}.$$

$$A = \frac{84\,800 \cdot 290}{0{,}4343} \log \frac{100}{1}\, gcm = 113\,250 \cdot 10^3\, gcm.$$

Für n Grammole ist die Arbeit n mal so groß.

Erwähnt sei ferner, daß im Endresultat die Wärmemenge, die der Arbeit entspricht, welche wir bei der isothermen Ausdehnung eines idealen Gases gewinnen, nicht etwa der inneren Energie des Gases, sondern der Umgebung entzogen ist.

Wir sind jetzt imstande, den vorhin erwähnten Prozeß der umkehrbaren Wärmeübertragung auszuführen und die dabei ins

Spiel kommenden Arbeitsgrößen bzw. Wärmemengen zu berechnen.

Zuerst komprimieren wir ein Grammol eines Gases vom Volum v_1 bei der Temperatur T umkehrbar zum Volum v. Dabei muß die Arbeit

$$A = R\,T \ln \frac{v_1}{v}$$

verbraucht werden. Diese Arbeit setzt sich in Wärme um, die sich der Umgebung mitteilt, und die entstandene Wärmemenge hat nach dem ersten Hauptsatz den gleichen Betrag wie die geleistete Arbeit:

$$W = R\,T \ln \frac{v_1}{v}.$$

Nun denken wir uns das Gas in eine Umgebung von der Temperatur $T + d\,T$ gebracht; die hierbei vom Gase aufgenommene Wärmemenge m (= Wärmekapazität des Gases $\times\ d\,T$), die später bei der Temperatur T wieder abgegeben wird, ist im Verhältnis zu W so gering, daß wir ihren Temperaturfall vernachlässigen können. Da während der Erwärmung das Volum v konstant bleiben soll, wird äußere Arbeit nicht geleistet. Lassen wir jetzt das Gas sich vom Volum v zum Volum v_1 ausdehnen, so gewinnen wir die Arbeit

$$A_1 = R\,(T + d\,T) \ln \frac{v_1}{v} = R\,T \ln \frac{v_1}{v} + R\,d\,T \ln \frac{v_1}{v}.$$

Die gleiche in demselben Maße gemessene Wärmemenge ist der Umgebung entzogen worden:

$$W_1 = R\,T \ln \frac{v_1}{v} + R\,d\,T \ln \frac{v_1}{v}.$$

Bringen wir hierauf das Gas ohne Volumänderung in eine Umgebung von der Temperatur T, so kommen wir nach Abgabe der oben erwähnten zu vernachlässigenden Wärmemenge m wieder in den Anfangszustand.

Betrachten wir das Gesamtergebnis, so finden wir, daß wir die Arbeit

$$A_1 - A = R\,d\,T \ln \frac{v_1}{v} = W \frac{d\,T}{T}$$

gewonnen haben. Die äquivalente Wärmemenge

$$W_1 - W = R\,d\,T \ln \frac{v_1}{v} = W \frac{d\,T}{T}$$

ist demnach in Arbeit umgesetzt worden, gleichzeitig aber (außer der vernachlässigten Wärmemenge m) die Wärmemenge

$$R\,T \ln \frac{v_1}{v}$$

bei der Temperatur $T + d\,T$ verschwunden und bei der Temperatur T wieder erhalten worden. Wir haben hier zwei voneinanderabhängige Vorgänge zu gleicher Zeit; wir können eine bestimmte Wärmemenge $d\,A$ von der Temperatur $T + d\,T$ nur dann durch einen Kreisprozeß in Arbeit verwandeln, wenn gleichzeitig eine andere bestimmte Wärmemenge W von dieser Temperatur auf die Temperatur T übergeht; die Beziehung zwischen diesen Mengen ist:

$$d\,A = W \frac{d\,T}{T}.$$

Dies zunächst für ideale Gase abgeleitete Resultat gilt ganz allgemein; stets kann beim Übergang von Wärme von höherer Temperatur auf niedere bei Ausschluß jeder anderen Zustandsänderung nur ein Bruchteil in äußere Arbeit umgewandelt werden. Der Bruchteil steht zu dem Rest im günstigsten Falle in der durch obige Formel ausgedrückten Beziehung. Denn würde ein anderer umkehrbarer Kreisprozeß eine andere Beziehung zwischen $d\,A$ und W liefern, so könnten wir die beiden Kreisprozesse derart kombinieren, daß lediglich Wärme von konstanter Temperatur in Arbeit verwandelt würde.

Wir wollen jetzt die oben gewonnene Erfahrung auf die umkehrbaren galvanischen Elemente anwenden. Wenn sich bei diesen die Wärmetönungen der sich im Element abspielenden Reaktionen vollkommen in elektrische Energie umsetzten, so würden wir, wenn wir das Element, dessen innerer Widerstand Null sein soll, in ein Kalorimeter stellten, keine Wärmetönung in diesem wahrnehmen können, weil ja genau ebensoviel Energie, wie geliefert wird, draußen im Stromkreise als elektrische Energie, die in Arbeit oder Wärme umgesetzt werden mag, verbraucht wird.

Tatsächlich besteht diese einfache Beziehung meistens nicht, und deswegen nehmen wir im Kalorimeter eine Wärmetönung wahr.

Denken wir uns bei der Temperatur T ein umkehrbares Element von der EK $= E$ und lassen die Elektrizitätsmenge F hindurchgehen, so beträgt die in maximo vom Elemente gelieferte elektrische Energie $F\,E$. Die zugehörige Reaktionswärme sei Q. Das Element arbeite unter Wärmeabsorption; die absorbierte Menge muß dann nach dem ersten Hauptsatz den Betrag $F\,E - Q$ haben. Wir bringen darauf das Element, dessen Wärmekapazität in diesem Zustand c_1 sei, in ein Wärmereservoir von der Tempe-

ratur $T + dT$, wobei es aus diesem die Wärmemenge $c_1 dT$ aufnimmt. Nun werde F in entgegengesetzter Richtung bei der veränderten EK $E + dE$ hindurchgeschickt. Dabei muß die Arbeit $F(E + dE)$ aufgewendet werden. Die zugehörige Reaktionswärme, die bei dem rückwärts geleiteten Vorgang jetzt verbraucht wird, hat sich mit Änderung der Temperatur auch geändert und sei $Q + dQ$. Demnach ist die Wärmeentwicklung im Element gleich der Differenz der geleisteten elektrischen Arbeit und der für den chemischen Vorgang verbrauchten Wärme, also gleich $FE + F\,dE - (Q + dQ)$. Bringen wir schließlich das Element wieder in ein Wärmereservoir von der Temperatur T, so wird die Wärmemenge $c_2 dT$, wo c_2 die jetzige Wärmekapazität des Elementes bedeutet, an das Reservoir abgegeben, und wir sind in den Anfangszustand zurückgekehrt.

Zusammengefaßt ist bei diesem umkehrbaren Kreisprozeß die Arbeit $F\,dE$ aufgewendet worden; ferner haben wir bei der Temperatur T die Wärmemenge $FE - Q$ aus dem Reservoir entnommen und die Wärmemenge $c_2 dT$ in das Reservoir hineingesteckt, bei der Temperatur $T + dT$ die Wärmemenge $c_1 dT$ entnommen und die Wärmemenge $FE + F\,dE - (Q + dQ)$ hineingesteckt, so daß insgesamt die Wärmemenge $FE - Q$ von der Temperatur T auf die Temperatur $T + dT$ gehoben, die Wärmemenge $c_1 dT + dQ$, welche nach dem ersten Hauptsatz gleich $c_2 dT$ sein muß, von der Temperatur $T + dT$ auf die Temperatur T gefallen und gleichzeitig die Arbeit $F\,dE$ in Wärme umgewandelt worden ist. Die Wärmemenge $c_2 dT$ ist im Verhältnis zu $FE - Q$ so gering, daß wir ihren Temperaturfall vernachlässigen können. Wollen wir umgekehrt die Wärmemenge $F\,dE$ in Arbeit verwandeln, so muß gleichzeitig die Wärmemenge $FE - Q$ von $T + dT$ auf T fallen. Nun gilt nach Seite 177:

$$F\,dE = (FE - Q)\frac{dT}{T}, \tag{1}$$

$$FE - Q = FT\frac{dE}{dT}, \tag{2}$$

$$E = \frac{Q}{F} + T\frac{dE}{dT}. \tag{3}$$

Da wir Q aus den thermochemischen Daten kennen (die Zahlen gelten stets pro Grammäquivalent, bzw. -mol; die austretenden Wärmemengen werden positiv gerechnet) oder bestimmen können, so sind wir imstande, mit Hilfe des experimentell bestimmten Temperaturkoeffizienten, d. h. der Änderung der EK.

dividiert durch das zugehörige Temperaturintervall, die maximale, dem Element zu entziehende elektrische Energie oder seine EK zu berechnen.

Ist der Temperaturkoeffizient positiv, d. h. steigt die EK mit steigender Temperatur, so ist nach (2) $F E$ größer als Q: das Element kühlt sich bei seiner Betätigung ab und nimmt Wärme aus der Umgebung auf. Ist der Temperaturkoeffizient dagegen negativ, so ist $F E$ kleiner als Q, und das Element erwärmt sich. Ist endlich der Temperaturkoeffizient Null, so wird die Reaktionswärme glatt in elektrische Energie umgesetzt, und das Element selbst zeigt keine Wärmetönung. Letzteren Fall fanden wir angenähert beim Daniellelement realisiert.

Es mag hier nochmals hervorgehoben werden, daß die Wärmetönungen der chemischen Reaktionen zwar keinen strengen Maßstab für die bei einem umkehrbaren Element zu gewinnende elektrische Energie liefern, daß sie aber in verhältnismäßig vielen Fällen, wie die Erfahrung gezeigt hat, eine annähernde Schätzung der elektrischen Energie gestatten, weil nämlich $\frac{dE}{dT}$, bzw. das Produkt $F T \frac{dE}{dT}$ häufig sehr klein im Verhältnis zu Q ist und in Gleichung 3 vernachlässigt werden kann.

Obige v. Helmholtzsche Formel ist von Czapski und Gockel einer mehr qualitativen, von Jahn und anderen einer quantitativen Prüfung unterworfen und bestätigt gefunden worden. Einzelne scheinbare Ausnahmen beruhten, wie später Nernst nachwies, auf falsch angenommenen Werten für die Bildungswärmen von Quecksilberverbindungen.

Zur Erläuterung seien einige der von Jahn[1]), Bugarszky[2]) und Cohen[3]) gefundenen Werte gegeben (siehe Seite 180):

Die in Kalorien ausgedrückten Zahlen gelten für den Umsatz von zwei Grammäquivalenten.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den auf zwei verschiedene Arten erhaltenen Werten für die im Element selbst stattfindende Wärmetönung im allgemeinen befriedigend, am wenigsten im ersten Falle. Die Abweichung der thermochemisch und mit Hilfe der Helmholtzschen Formel elektrochemisch bestimmten Wärmetönungen kann darin ihren Grund haben, daß der chemische Vorgang in der Kette nicht dem angenommenen Reaktionsschema entspricht. Besonders interessant

[1]) Wied. Ann. **50,** 189. 1893.
[2]) Z. f. anorg. Chem. **14,** 145, 1897.
[3]) Z. f. physik. Chem. **60,** 706. 1907.

	El. Kr. in Volt	Änderung der El. Kr. pro $1° = \frac{dE}{dT}$	Elektr. Energie in cal $2EF$	Reaktionswärme in cal Q	Wärmetönung im Element berechn. m. Hilfe von $\frac{dE}{dT}$	Wärmetönung im Element $Q-2EF$
Cu/Lösung bei 15° gesätt. in bezug auf $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$/ Lösung bei 15° gesätt. in bezug auf $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$/Zn	1,0934 $t = 15°$	—0,000429	50395	55189	+ 5694	+ 4794
Ag/AgCl/ $ZnCl_2 + 100\ H_2O$/Zn	1,015 $t = 0°$	—0,000402	46907	52046	+ 5082	+ 5139
Ag/AgBr/ $ZnBr_2 + 25\ H_2O$/Zn	0,828 $t = 0°$	—0,000105	38276	39746	+ 1326	+ 1488
Hg/HgCl + 0,01 n KCl/ 1 n KNO_3/ 0,01 n KOH + Hg_2O/Hg	0,1636 $t = 18{,}5°$	+ 0,000837	7566	—3280	—11276	—10846.

ist der letzte Versuch, bei dem der den Strom liefernde, freiwillig verlaufende chemische Prozeß endotherm ist und das Element unter Wärmeaufnahme arbeitet; er bildet in erster Linie einen schlagenden Beweis für die Unrichtigkeit der sogenannten Thomsonschen Regel, d. h. der Annahme, daß die Reaktionswärme stets ein Maß für die zu gewinnende Arbeit ist.

Auch für Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten bei hohen Temperaturen hat sich die Formel bewährt.

Wenn $\frac{dA}{dT} = 0$ ist, dann ist $A = Q$; in diesem Falle muß auch $\frac{dQ}{dT} = 0$ sein. Letztere Beziehung ist also eine notwendige Bedingung für die Gültigkeit der Thomsonschen Regel, aber keine zureichende; denn wir können nicht umgekehrt schließen, daß, wenn $\frac{dQ}{dT} = 0$ ist, nun auch $\frac{dA}{dT} = 0$ sein muß. Immerhin wird man bei Reaktionen mit Wärmetönungen, die von der Temperatur unabhängig sind, von vornherein eher eine Gültigkeit der Thomsonschen Regel erwarten können als bei andern.

Derartige Fälle liegen vor bei Reaktionen zwischen festen Stoffen infolge der Gültigkeit der Koppschen Regel, nach der die Molekularwärmen einer Verbindung gleich der Summe der Atomwärmen, also die Wärmekapazitäten der verschwindenden Stoffe gleich denen der entstehenden

sind. Tatsächlich haben die vorliegenden Messungen an galvanischen Ketten aus festen Elektrolyten ziemlich angenähert die Beziehung $E = \frac{Q}{F}$ ergeben[1]).

Neuerdings hat Nernst[2]) in seinem Wärmetheorem eine Erweiterung der bisherigen thermodynamischen Prinzipien entwickelt, welche allgemein eine Berechnung der EK aus thermischen Daten gestattet.

Der Einfluß des Druckes auf die EK läßt sich thermodynamisch ebenfalls voraus berechnen, da er aber praktisch kaum in Betracht kommt, mag die Angabe genügen, daß die experimentellen Messungen in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen stehen[3]).

Es ist vielleicht noch nötig, ein Wort über die Art zu sagen, wie man auch ohne Messung der EK die elektrische Energie bestimmen kann. Dies kann z. B. in der Weise geschehen, daß man das Element, das sich innerhalb eines Kalorimeters befinde, durch einen sehr großen äußeren Widerstand schließt, gegen den der innere Widerstand des Elements verschwindet. Dann läßt man die elektrische Energie sich in Wärme umsetzen; die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge ist nach dem Joule schen Gesetz $= W J^2$, wo W den Widerstand, J die Stromstärke bedeutet. Durch Messung der Stromstärke erfährt man also bei bekanntem Widerstand die in der Zeiteinheit vom Element gelieferte elektrische Energie und kann dann leicht berechnen, welche Energie geliefert wird, wenn F oder $2F$ durch den Querschnitt gegangen sind, d. h. wenn ein oder zwei Äquivalente der im Element vorhandenen Stoffe sich umgesetzt haben. Da der innere Widerstand des Elements gegen den äußeren verschwindet, so ist der auf den inneren Widerstand entfallende Anteil der Joule schen Wärme äußerst gering und kann außer Betracht bleiben. Die im Kalorimeter gemessene Wärmetönung des Elements ist gleich der Differenz der im äußeren Stromkreis durch die elektrische Energie erzeugten Joule schen Wärme und der Reaktionswärme der sich im Element abspielenden Prozesse.

Bei dieser Art der Messung der elektrischen Energie ist darauf zu achten, daß sich die EK des Elements bei der Stromlieferung nicht ändere.

---

[1]) Haber, Ann. d. Physik (4), **26,** 964. 1908.

[2]) Nernst, Theoretische Chemie, VIII.-X. Aufl., S. 782 sowie „Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes", Verlag von Wilh. Knapp, Halle a. S. 1918.

[3]) Cohen und Mitarbeiter, Z. f. physik. Chem. **75,** 219. 1910 und frühere Arbeiten. Timofejew, Z. f. physik. Chem. **78,** 299. 1912.

Die vorhin abgeleitete Formel ermöglicht es uns, die elektromotorische Kraft einer Kette aus der Kenntnis der Reaktionswärme und des Temperaturkoeffizienten zu berechnen. Wir werden jetzt einen anderen Weg betrachten, der uns zur Kenntnis von elektromotorischen Kräften umkehrbarer Ketten führt. Die Andeutung dazu ist bereits auf Seite 173 gegeben.

Bevor wir zu dieser Berechnung übergehen, wollen wir uns erst über den von Nernst[1]) eingeführten Begriff der „elektrolytischen Lösungstension" oder, wie auch gesagt wird, des elektrolytischen Lösungsdruckes Klarheit verschaffen.

Elektrolytische Lösungstension. Der Ausdruck „Dampfdruck" oder „Dampftension" eines Körpers ist einem jeden geläufig. Wir verstehen darunter das Bestreben eines Stoffes, in den Dampfzustand überzugehen. Lassen wir z. B. Wasser bei bestimmter Temperatur in einem langen zylindrischen Gefäß verdampfen, in dem über dem Wasser ein gasdicht schließender Stempel gleiten kann, so wird, wenn auf dem Stempel ein geringerer Druck lastet als der Dampfdruck des Wassers, der Stempel sich nach außen bewegen und mehr Wasser in Dampf übergehen. Erst bei einer bestimmten Belastung des Stempels wird Gleichgewicht eintreten; der Stempel wird jetzt (nach Herstellung des Gleichgewichts zwischen Wasser und Dampf) in jede beliebige Lage gebracht, in dieser verharren[2]). Wird der Druck nur ein wenig erhöht, so wird aller Dampf in Wasser verwandelt; wird er nur ein wenig erniedrigt, so wird alles Wasser in Dampf verwandelt. Die im Gleichgewichtszustande vorhandene Belastung des Stempels gibt uns den Wert für den Dampfdruck des Wassers bei der betreffenden Temperatur.

In demselben Sinne wie vom Dampfdruck sprechen wir von dem „Lösungsdruck" eines Stoffes; wir verstehen darunter das Bestreben eines Stoffes, z. B. des Zuckers, in den gelösten Zustand überzugehen, und wir können diesen Druck in derselben Weise messen wie den Dampfdruck. Wir brauchen uns dazu nur nachstehender Vorrichtung zu bedienen (Fig. 22). Am Boden eines Gefäßes liege der feste Körper *A* im Überschuß, darüber stehe die gesättigte Lösung *B*, und in *C* befinde sich reines Wasser. *s* stelle einen halbdurchlässigen, d. h. einen nur für Wasser, nicht für den gelösten Stoff durchlässigen Stempel vor. Es kommt auf die Belastung von *s* an, ob und in welcher Richtung sich

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **4**, 129. 1889.

[2]) Streng genommen muß das Gewicht der Wasserdampfsäule berücksichtigt werden.

dieser Stempel bewegen wird. Ist die Belastung geringer als der von den gelösten Teilchen herrührende Druck, der „osmotische Druck", so wird s in die Höhe gehen, Wasser wird durch den Stempel dringen, die Lösung B dadurch verdünnt werden und somit frische Substanz A auflösen. Ist sie größer, so wird s sinken, Wasser aus B nach C herübertreten, die Lösung B dadurch übersättigt werden und demnach den festen Stoff A ausscheiden. Nur bei einer einzigen Belastung wird Gleichgewicht stattfinden und der Stempel in jeder Lage verharren. Die Verhältnisse liegen hier, wie ersichtlich, ganz analog denen beim Dampfdruck des Wassers, und die Größe der beim Gleichgewicht vorhandenen Belastung gibt mir auch hier direkt den „Lösungsdruck" des Stoffes bei der jeweiligen Temperatur.

Wie aus diesen Auseinandersetzungen hervorgeht, verstehen wir also unter dem Dampfdruck des Wassers den Druck, den der im Gleichgewicht mit dem flüssigen Wasser befindliche Dampf, der „gesättigte Dampf", ausübt, und unter dem „Lösungsdruck" eines Stoffes den osmotischen Druck, den die im Gleichgewicht mit dem Stoff befindliche Lösung, die „gesättigte Lösung", ausübt.

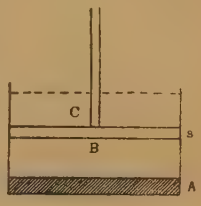


Fig. 22.

Dieselbe Vorstellung kann man schließlich auf den Übergang von Stoffen, in erster Linie von Elementen und speziell Metallen, in den Ionenzustand übertragen. Wasserstoff und die Metalle sind fähig, positive elementare Ionen zu liefern; Chlor, Brom, Jod vermögen negative elementare Ionen zu bilden. Die Größe der „elektrolytischen Lösungstension" können wir nun auf die gleiche Weise ermitteln wie die des gewöhnlichen Lösungsdruckes. Wir denken uns den Stoff in Berührung mit Wasser, das mit den betreffenden Ionen gesättigt ist, und darüber einen für die Ionen undurchlässigen Stempel, der die gesättigte Lösung vom Wasser trennt. Nur bei einer bestimmten Belastung des Stempels wird dem osmotischen Druck der Ionen das Gleichgewicht gehalten werden, und keine Ionen werden aus dem Stoff in die Lösung eintreten oder aus der Lösung austreten können; diese Belastung stellt den Wert für die „elektrolytische Lösungstension" vor. Letztere wird allgemein mit P bezeichnet und also ausgedrückt durch den gleich großen entgegenwirkenden osmotischen Druck der Ionen.

In Wirklichkeit ist der letzte Versuch in der angegebenen Weise nicht durchführbar, da positive und negative Ionen allein niemals in beträchtlicher Menge auftreten können; dies kann uns jedoch bei der Veranschaulichung des obigen Begriffes gleichgültig sein.

Wir wollen nun weiter sehen, wie wir uns das Zustandekommen einer Potentialdifferenz bei der Berührung von festem Stoff und Flüssigkeit vorzustellen haben. Tauchen wir ein Metall in reines Wasser, so werden infolge der „elektrolytischen Lösungstension" einige Metallionen entstehen; dadurch wird gleichzeitig das Metall negativ elektrisch, da bei der Entstehung von elektrischer Energie beide Arten von Elektrizität gleichzeitig entstehen müssen. Die Lösung wird demnach positiv, das Metall negativ elektrisch; es bildet sich an der Berührungsstelle eine sogenannte elektrische Doppelschicht aus oder mit anderen Worten, es entsteht eine Potentialdifferenz. Der Lösungsdruck ist bestrebt, immer mehr Ionen in die Lösung zu treiben, die elektrostatische Anziehung der Doppelschicht wirkt dem entgegen, und es wird offenbar Gleichgewicht eintreten, wenn beide einander entgegenwirkende Größen gleich sind. Da an den Ionen große Elektrizitätsmengen haften, so tritt dieser Gleichgewichtszustand schon ein, nachdem eine unwägbare Menge Ionen in das Wasser übergetreten ist.

Wenn wir es mit reinem Wasser zu tun haben, wird die Stärke der Doppelschicht oder der Potentialdifferenz nur von der Größe des Lösungsdruckes bestimmt sein. Taucht jedoch ein Metall in die Lösung eines seiner Salze, so widersetzt sich der osmotische Druck der Metallionen dem Eintreten neuer gleichartiger Ionen, und es kann hier der Fall eintreten, daß der osmotische Druck der Metallionen gerade dem elektrolytischen Lösungsdruck das Gleichgewicht hält; dann wird das Metall keine Ionen aussenden, es wird sich auch nicht elektrisch laden, kurz, es wird sich unter diesen Umständen keine Doppelschicht ausbilden. Auf die Natur der negativen Ionen kommt es hier nicht an; diese spielen weiter keine Rolle.

Hat der osmotische Druck der Metallionen einen anderen Wert, so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die elektrolytische Lösungstension größer oder kleiner ist als der erstere. Im ersten Fall werden Ionen aus dem Metall in die Lösung treten, und es wird sich eine elektrische Doppelschicht ausbilden. Doch wird die letztere nicht so stark sein wie bei reinem Wasser; es werden nicht soviel Ionen in die Lösung treten können, weil der osmotische Druck der in der Lösung bereits vorhandenen Metallionen dem elektrolytischen Lösungsdruck schon entgegenwirkt. Um welche Mengen es sich hier handelt, lehrt eine Berechnung von Krüger[1]): bei Zink, das in eine in bezug auf Zn^{++} $^1/_1$ n Lösung getaucht wird, gehen $3 \cdot 10^{-9}$ g pro Quadratzentimeter in Lösung.

---

[1]) F. Krüger, Z. f. physik. Chem. **35**, 18. 1900.

Im anderen Fall werden Ionen aus der Lösung heraustreten, sich auf dem Metall als Metall niederschlagen und ihre positive Elektrizität an das Metall abgeben. Dadurch wird letzteres positiv geladen, die Lösung, die vorher gleichviel positive und negative Ionen enthielt, wird negativ elektrisch, und es bildet sich wiederum eine elektrische Doppelschicht aus, deren Anziehung dem zuerst übermächtigen osmotischen Druck entgegenwirkt und sich zum elektrischen Lösungsdruck addiert. Dies geht solange vor sich, bis Gleichgewicht vorhanden ist. Auch hier ist die Menge Ionen, die sich unelektrisch niederschlägt, unwägbar, und die Stärke der elektrischen Doppelschicht und der durch sie bedingten elektrostatischen Anziehung ist naturgemäß abhängig von dem osmotischen Druck der in der Lösung befindlichen Metallionen.

Wir haben also drei Fälle zu unterscheiden.

Ist

$$P = p,$$

wo p den osmotischen Druck der betreffenden Metallionen bedeutet, so herrscht Gleichgewicht, und keine Doppelschicht oder Potentialdifferenz ist vorhanden.

Ist

$$P > p,$$

so ist das Metall negativ elektrisch geladen und die Lösung positiv; die elektrostatische Anziehung wirkt dem Lösungsdruck entgegen.

Ist endlich

$$P < p,$$

so ist das Metall positiv elektrisch und die Lösung negativ elektrisch geladen. Die elektrostatische Anziehung wirkt im Sinne des Lösungsdruckes.

Wenn wir nun die tatsächlichen Verhältnisse betrachten, so finden wir, wie später ersichtlich wird, daß die sogenannten unedlen Metalle, die Alkalimetalle usw. bis zum Zink, Kadmium, Kobalt, Nickel und Eisen, sich in den Lösungen ihrer Salze stets negativ laden. Dies bedeutet, daß ihr Lösungsdruck einen so hohen Wert hat, daß wir wegen der beschränkten Löslichkeit der Salze niemals den osmotischen Druck der Metallionen so hoch treiben können, daß er dem Lösungsdruck das Gleichgewicht hält. Bei den edlen Metallen Silber, Quecksilber usw. finden wir gewöhnlich das Metall positiv geladen in der Lösung eines seiner Salze. Hier ist der Lösungsdruck des Metalles gering; nur wenn wir sehr ionenarme Lösungen nehmen, ihren osmotischen Druck also bis auf eine ganz geringe Größe vermindern, können wir auch diese Metalle negativ geladen bekommen.

Haben wir einen Stoff, der negative Ionen liefert, z. B. Jod, so herrscht vollkommene Analogie. Ist der osmotische Druck der

Jodionen größer als der elektrolytische Lösungsdruck, so werden Jodionen in den Zustand des gewöhnlichen Jods übergehen, und die „Jodelektrode“ wird negativ elektrisch; im anderen Falle ladet sie sich positiv elektrisch.

Wir haben bisher von dem elektrolytischen Lösungsdruck eines Stoffes gesprochen, als ob er eine konstante Größe vorstelle. Er ist jedoch, ebenso wie der Dampfdruck und der gewöhnliche Lösungsdruck, nur unter bestimmten Umständen konstant: nur wenn Temperatur und Konzentration des in Frage kommenden, das wirksame Elektrodenmaterial bildenden Stoffes ungeändert bleiben.

Daß der Dampfdruck des Wassers mit der Temperatur stark wechselt, ist allgemein bekannt; weniger bekannt dürfte es sein, daß er auch von der Konzentration des Wassers abhängig ist, und zwar mit steigender Konzentration größer wird. Zunächst sei daran erinnert, daß, wenn zwei Gefäße mit Wasser in einem geschlossenen Raume ungleich hoch stehen, das Wasser aus dem höher stehenden Gefäß allmählich in das niedriger stehende überdestilliert. Das Wasser im ersten Gefäß befinde sich mit dem darüberstehenden Wasserdampf im Gleichgewicht; auf das Wasser im zweiten Gefäß drückt außerdem noch das Gewicht der Wasserdampfsäule von der Höhe h, wenn h die Höhendifferenz der beiden Gefäße ist, und der Gesamtdruck ist größer, als dem Gleichgewichtszustand zwischen Wasser und Dampf entspricht; deswegen erfolgt hier Kondensation. Dadurch wird wieder der Gleichgewichtszustand für das im oberen Gefäß befindliche Wasser gestört, letzteres verdampft zum Teil und so fort, bis alles Wasser sich im unteren Gefäß angesammelt hat.

In Figur 23[1]) befinde sich in F reines Wasser, in L irgendeine Lösung, die durch eine halbdurchlässige Membran vom reinen Wasser getrennt sei. Beide Flüssigkeiten seien miteinander osmotisch im Gleichgewicht. Dann muß der Dampfdruck an der Oberfläche der Lösung (p_1) kleiner sein als der Dampfdruck des Wassers in F (p), und zwar muß sein $p_1 + x = p$, wo x das Gewicht der Wasserdampfsäule über der Oberflächeneinheit darstellt, deren Höhe gleich der Niveaudifferenz der beiden Flüssigkeiten ist. Lägen die Verhältnisse anders, so würde Wasser von der einen Oberfläche zur anderen überdestillieren; dadurch würde das osmotische Gleichgewicht gestört, es würde Wasser durch die halbdurchlässige Membran in einer Richtung hindurchgehen, um den früheren osmotischen Gleichgewichtszustand wieder herzustellen usw., kurz wir würden einen dauernden

[1]) Z. f. physik. Chemie **3**, 115. 1889.

Kreisprozeß bekommen, bei dem wir in unbegrenzter Menge Wärme bei konstanter Temperatur der Umgebung in Arbeit verwandeln könnten (bei der Destillation des Wasserdampfes), und dies ist nach dem zweiten Hauptsatz der Energetik unmöglich.

Schließen wir das Steigrohr oben durch eine Membran, die nur für Wasserdampf durchlässig sein soll, und bringen zwischen diese Membran und die Flüssigkeitsoberfläche eine gewisse Gasmenge, die unlöslich in der Flüssigkeit ist, so wird diese einen Druck ausüben. Die Oberfläche wird sinken müssen. Wiederum muß die Bedingung für das Gleichgewicht lauten, daß der Dampfdruck an der Oberfläche der Lösung p_1', vermehrt um den Druck der Wasserdampfsäule h', deren Höhe der Differenz der beiden Niveaus gleich ist, den Druckwert des reinen Wassers ausmacht. Nun ist p gleich geblieben, h' ist kleiner als h, demnach muß p_1' größer als p_1 sein, d. h. die „gedrückte" Oberfläche, an der das Wasser in größerer Konzentration vorhanden ist, hat einen größeren Dampfdruck, als wenn das Wasser unter geringerem äußeren Druck steht. Die Zunahme des Dampfdruckes wird offenbar dem auf der Oberfläche lastenden Druck proportional sein[1]).

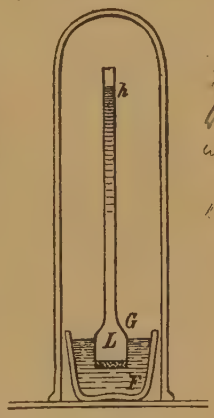


Fig. 23.

Auch von dem gewöhnlichen Lösungsdruck wissen wir, daß die Konzentration des Stoffes eine große Rolle spielt. Dies beweist das Henrysche Gesetz, nach dem die Löslichkeit eines Gases in hohem Maße vom Druck, d. i. von seiner Konzentration, abhängig ist; sie ist letzterer proportional. Löslichkeit und Lösungsdruck sind aber verwandte Begriffe.

Was von dem Dampfdruck und dem Lösungsdruck gesagt ist, läßt sich nun ganz auf den elektrolytischen Lösungsdruck übertragen, und wir werden Ketten kennen lernen, die eine gewisse elektromotorische Kraft besitzen, welche nur von den verschiedenen Konzentrationen der aus gleichem Material bestehenden, die Ionen liefernden Stoffe herrührt. Von festen Stoffen freilich kennen wir für gewöhnlich nur einen Konzentrationszustand, und demgemäß haben diese einen einzigen be-

---

[1]) Letztere Überlegungen sind von Des Coudres und dem Verfasser gemeinsam angestellt worden, bevor die den gleichen Gegenstand behandelnde Arbeit von Schiller (Wied. Ann. **53**, 396. 1894) erschien. Sich daran anschließende Experimente sind äußerer Verhältnisse wegen nicht zum Abschluß gekommen.

stimmten elektrolytischen Lösungsdruck. Daß auch hier unter besonderen Umständen Konzentrationsverschiedenheiten auftreten können, davon kann erst später die Rede sein.

Mit dem Wechsel des Lösungsmittels ändert sich, gleichwie die Löslichkeit, auch die elektrolytische Lösungstension; nach Luther[1]) soll ihr Verhältnis bei verschiedenen Metallen, unabhängig vom Lösungsmittel, stets den gleichen Wert haben. Bei der Besprechung der elektrischen Grenzkräfte kommen wir darauf zurück.

Mit Änderung der Temperatur ist die elektrolytische Lösungstension ebenfalls veränderlich.

Berechnung von elektromotorischen Kräften, die an der Grenzfläche umkehrbarer Elektroden auftreten. Die bei Berührung einer umkehrbaren Elektrode mit einer Flüssigkeit auftretende Potentialdifferenz können wir nach dem Vorgange von Nernst leicht berechnen und werden dabei zugleich sehen, welche mathematische Bedeutung dem elektrolytischen Lösungsdruck zukommt.

E sei die gesuchte Potentialdifferenz und p der osmotische Druck der zu der Elektrode gehörigen (einwertigen) Ionen in verdünnter Lösung. Wir wollen nun folgenden isothermen umkehrbaren Kreisprozeß ausführen. Wir lassen die Elektrizitätsmenge F bei der Potentialdifferenz E von der Elektrode in die Lösung mit dem osmotischen Ionendruck p übergehen, wobei das System uns die maximale Arbeit $F\,E$ liefert. Sodann bringen wir das in Lösung gegangene Grammäquivalent Ionen, welches das Volum v einnimmt, auf das Volum $v + dv$, wobei wir die Arbeit $p\,dv$ unter Vernachlässigung von Größen zweiter Ordnung gewinnen. Der osmotische Druck sei jetzt $p - dp$, der Potentialsprung der Elektrode in dieser Lösung $E + dE$ und die Arbeit, die wir aufwenden müssen, um unter den neuen Verhältnissen ein Grammäquivalent auszuscheiden, demnach $F\ (E + dE)$. Summieren wir jetzt nach Beendigung des Kreisprozesses die einzelnen Arbeitsgrößen, indem wir die vom System geleisteten mit $+$, die anderen mit $-$ bezeichnen, so muß die Summe Null ergeben:

$$F\,E + p\,dv - F\,(E + dE) = 0, \text{ demnach } F\,dE = p\,dv.$$

---

[1]) Z. f. Elektroch. **8**, 496. 1902; siehe auch Brunner, Z. f. Elektroch. **11**, 415. 1905. Neustadt und Abegg, Z. f. physik. Chem. **69**, 486. 1909. Neustadt, Z. f. Elektroch. **16**, 866. 1910. Krüger, Z. f. Elektroch. **17**, 451. 1911.

Da bei konstanter Temperatur nach dem Boyleschen Gesetz $p\,d\,v + v\,d\,p = 0$ und $v = \frac{R\,T}{p}$ ist, so folgt $F\,d\,E = -v\,d\,p$ $= -R\,T\frac{d\,p}{p}$ oder nach Integration $E = -\frac{R\,T}{F}\ln p + \text{const.}$

Wir können statt dieser Konstanten den Logarithmus einer anderen Konstanten P, multipliziert mit $\frac{R\,T}{F}$, setzen und erhalten:

$$E = -\frac{R\,T}{F}\ln p + \frac{R\,T}{F}\ln P = \frac{R\,T}{F}\ln\frac{P}{p}.$$

Ist $P = p$, dann ist $E = 0$; diese Konstante P bekommt eine anschauliche Bedeutung, indem wir sie als elektrolytische Lösungstension auffassen.

Ist das Ion nicht einwertig, sondern mehrwertig, so tritt pro Grammion die elektrische Arbeit $n_e\,E\,F$ auf, wo n_e die Wertigkeit bedeutet. Es folgt hieraus:

$$E = \frac{R\,T}{n_e F}\ln\frac{P}{p}.$$

$\frac{R}{F}$ nennt man die „elektrolytische Gaskonstante"; ihr Wert ist $= 0{,}862 \cdot 10^{-4}$, wenn man E in Volt ausdrücken will. Darnach ist:

$$E = \frac{0{,}862 \cdot 10^{-4}}{n_e}\,T\ln\frac{P}{p}\ \text{Volt}$$

oder nach Multiplikation mit 2,3026

$$= \frac{0{,}0001985}{n_e}\,T\log\frac{P}{p}\ \text{Volt}.$$

Nehmen wir Zimmertemperatur von 18° C, so ist $T = 291$, und wir erhalten als Endresultat:

$$E = \frac{0{,}05776}{n_e}\log\frac{P}{p}\ \text{Volt}.$$

Diese Gleichung, die uns die quantitative Beziehung zwischen osmotischem Druck und EK liefert, ist für die Theorie der umkehrbaren Ketten fundamental.

Wenn wir eine galvanische Kette aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten betrachten, z. B. das Daniellelement: Zink/Zinksulfat/Kupfersulfat/Kupfer, und den Schließungskreis des

elektrischen Stromes völlig aus Kupfer wählen, so haben wir vier Stellen, an denen Potentialdifferenzen vorhanden sind:

1. An der Berührungsstelle der beiden Metalle.
2. An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten.
3. und 4. An der Berührungsstelle der beiden Elektroden mit den Flüssigkeiten.

Die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Metalle können wir als gering fast stets außer Betracht lassen, häufig auch die an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten; wir werden diese Größen bald berechnen lernen. Vorläufig wollen wir nur die an den Berührungsstellen der Elektroden mit den Flüssigkeiten vorhandenen in Rechnung ziehen. Die elektromotorische Kraft der Kette setzt sich aus diesen beiden Größen zusammen und ist demnach bei 18° C:

$$E = \frac{0{,}05776}{n_e} \log \frac{P}{p} - \frac{0{,}05776}{n_{e_1}} \log \frac{P_1}{p_1} \text{ Volt},$$

wo P den elektrolytischen Lösungsdruck des einen Stoffes, p und n_e den osmotischen Druck und die Wertigkeit der zugehörigen Ionen, P_1, p_1, n_{e_1} das gleiche in bezug auf den anderen Stoff bedeuten. Das Minuszeichen rührt daher, daß die einen Ionen in die Lösung hereintreten, während gleichzeitig die anderen die Lösung verlassen.

Wir wollen jetzt zur Betrachtung spezieller Fälle übergehen.

Konzentrationsketten.

1. Verschiedene Konzentrationen der elektromotorisch wirksamen Stoffe, welche die Elektroden bilden.

a) Denken wir uns eine Kette, gebildet aus zwei verschieden konzentrierten, verdünnten Amalgamen desselben Metalls, z. B. von Zink, und einer Lösung, die das zugehörige Metallsalz enthält, z. B. von Zinksulfat in beliebiger Konzentration, so wird die elektromotorische Kraft dieser Kette nach dem vorigem bei der Temperatur T sein

$$E = \frac{0{,}0001985}{2} T \log \frac{P}{p} - \frac{0{,}0001985}{2} T \log \frac{P_1}{p} \text{ Volt},$$

wenn wir mit P und P_1 die elektrolytischen Lösungsdrucke im konzentrierteren und verdünnteren Amalgam und mit p die Konzentration der Zinkionen in der Lösung bezeichnen.

Hieraus folgt:

$$E = \frac{0{,}0001985}{2} T \log \frac{P}{P_1} \text{ Volt.}$$

Die verdünnten Amalgame können wir ansehen als Lösungen; Quecksilber ist das Lösungsmittel und Zink der gelöste Stoff. Dem Zink kommt dann wie jedem gelösten Stoff ein bestimmter osmotischer Druck zu, der, da die Lösungen verschieden konzentriert sind, in beiden verschieden groß ist. Wir machen weiterhin die Annahme, daß die elektrolytischen Lösungsdrucke der beiden Amalgame den osmotischen Drucken des gelösten Zinks, und da diese ihrerseits sich wie die Konzentrationen verhalten, auch den letzteren proportional seien[1]). Dann bekommen wir

$$E = \frac{0{,}0001985}{2} T \log \frac{c}{c_1} \text{ Volt,}$$

wo c und c_1 die Zinkkonzentrationen der Amalgame vorstellen.

Zur Prüfung der Formel sind von Richards[1]) und seinen Mitarbeitern äußerst sorgfältige bis auf 0,00001 Volt genaue Versuche an verschiedenen Metallamalgamen bei 0° und 30° vorgenommen worden. Aus diesen ist zu entnehmen, daß bei Konzentrationen unterhalb 0,01 Grammatom pro Liter Amalgam die Formel innerhalb der kleinen Versuchsfehler streng gültig ist; kombiniert man ein Amalgam von einer solchen Konzentration mit einem höherer Konzentration, so treten Abweichungen auf, und zwar liefern Thallium, Indium und Kadmium höhere, Blei, Zinn, Zink niedrigere Werte, als sie das Konzentrationsgesetz verlangt. Auf die Konzentration des Elektrolyten kommt es, wie besondere Versuche in Übereinstimmung mit der Theorie zeigten, nicht an.

Wir können noch auf einem zweiten Wege, bei dem wir des Begriffes des elektrolytischen Lösungsdruckes nicht bedürfen, die EK einer Konzentrationskette berechnen. Betrachten wir

---

[1]) Diese Annahme ist gleichbedeutend mit der, daß die gelösten Stoffe im Quecksilber einatomiges Molekulargewicht haben, wie die Erörterungen bei den aus Gasen gebildeten Konzentrationsketten lehren. Für die strenge Gültigkeit der abgeleiteten Gleichung ist ferner nötig, daß keine Verbindung des gelösten Stoffes mit dem Quecksilber stattfindet (s. darüber Smith, Z. f. anorg. Chem. **88**, 161. 1914; Beckmann und Liesche, Z. f. anorg. Chem. **89**, 171. 1914), und daß das Verhalten des gelösten Stoffes völlig den Gasgesetzen entspricht. Ist einer oder der andere der drei Punkte nicht erfüllt, so wird eine Abweichung der berechneten und der beobachteten Werte in der einen oder anderen Richtung sich bemerkbar machen, abgesehen von dem seltenen Einzelfall einer zufälligen Kompensation der Abweichungen.

den Vorgang in der Kette während ihrer Betätigung, so besteht er darin, daß aus dem konzentrierteren Amalgam Zink in die Lösung übergeht, während sich an dem weniger konzentrierten Zink aus der Lösung ausscheidet. In Summa wird nur Zink aus dem konzentrierteren Amalgam in das verdünntere übertragen, d. h. Zink von dem osmotischen Druck p und der proportionalen Konzentration c geht zu dem osmotischen Druck p_1 und derKonzentration c_1 über. Die dabei in maximo zu gewinnende Arbeit ist für ein Grammatom — wir nehmen an, daß die Metalle im Quecksilber einatomig sind —. wenn wir dies auf osmotischem Wege geschehen lassen,

$$\frac{R\,T}{0{,}4343} \log \frac{c}{c_1}.$$

Lassen wir den Übergang auf elektrischem Wege sich vollziehen, so ist sie:

$$2 \cdot 96\,500 \cdot E.$$

Da die maximalen Arbeiten gleich sein müssen, so folgt:

$$2 \cdot 96\,500 \cdot E = \frac{R\,T}{0{,}4343} \log \frac{c}{c_1}$$

und:

$$E = \frac{0{,}0001985}{2}\, T \log \frac{c}{c_1} \text{ Volt},$$

welcher Ausdruck mit dem vorigen identisch ist. Wir werden uns auch dieser Methode zur Berechnung von E mitunter bedienen.

Wir haben angenommen, daß die Metallmolekeln im Quecksilber einatomig sind, und da die experimentell ermittelten Werte von E mit den unter dieser Annahme berechneten übereinstimmen, hat sich letztere als richtig erwiesen. Wären sie etwa als zweiatomige Komplexe in Quecksilber gelöst, so würde die bei Transport der gleichen Menge wie vorhin zu gewinnende Arbeit auf osmotischem Wege sein:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{R\,T}{0{,}4343} \log \frac{c}{c_1},$$

da ja jetzt die Anzahl der zu transportierenden Mole nur halb so groß ist, und die Arbeit nur von der Anzahl, nicht vom Gewicht abhängt. Die zugehörige elektrische Energie würde sein:

$$2 \cdot 96\,500 \cdot E',$$

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **72**, 198. 1910; s. a. J. Am. Chem. Soc. **41**, 1732. 1919; Chem. Zentralbl. **1920**. I, 814.

demnach:

$$2 \cdot 96\,500 \cdot E' = \frac{1}{2} \frac{RT}{0{,}4343} \log \frac{c}{c_1}$$

und:

$$E' = \frac{1}{2} \frac{0{,}0001985}{2} T \log \frac{c}{c_1} \text{ Volt} = \frac{1}{2} E.$$

Die elektromotorische Kraft der Kette müßte in diesem Fall nur halb so groß sein, wie sie tatsächlich gefunden ist. Von Ramsay[1]) liegen Atomgewichtsbestimmungen von Metallen in Quecksilber mit Hilfe der Methode der Dampfdruckerniedrigung vor bei Temperaturen von 250 bis 360°, nach denen Li, Ag, Au, Mg, Zn, Cd, Tl, Ga, Sn, Pb, Sb, Bi als einatomig bezeichnet werden können. Für Na, K und Ba wurden sogar zu kleine Atomgewichte gefunden; eine Nachprüfung ist hier wünschenswert.

Wie die Formel zeigt, ist E nur vom Verhältnis der Konzentrationen und von der Wertigkeit des Metalls abhängig, unabhängig von der Natur des angewendeten Metalls.

Wir haben die beiden Amalgame als Zinkelektroden von verschiedener Konzentration betrachtet; es könnte die Frage aufgeworfen werden, ob nicht das Quecksilber auch eine Rolle spielt und sein elektrolytischer Lösungsdruck in Betracht gezogen werden muß. Um diese Angelegenheit gleich prinzipiell zu erledigen, sei bemerkt, daß man, falls Elektroden vorliegen, die aus zwei (oder mehr) Metallen bestehen, drei Fälle zu unterscheiden hat[2]).

1. Bilden die Metalle ein mechanisches Gemenge, so erhält man das Potential des unedleren Metalles. Ein Gemenge von Zink- und Kadmiummetall, als negative Elektrode eines Elementes in eine Säurelösung gebracht, sendet (praktisch) nur Zinkionen in die Lösung. Man bekommt also zuerst dieselbe elektromotorische Kraft wie bei reinem Zink. Durch Hinzubringen von Zinkionen wird fast nichts geändert; nur eine ganz geringe Menge Kadmium geht in Lösung. Bei Hinzufügen von Kadmiumionen tritt hingegen an der Elektrode eine beträchtliche

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **3,** 359, 1889.

[2]) Herschkowitz, Z. f. physik. Chem. **27,** 123. 1898. Ogg, Z. f. physik. Chem. **27,** 285. 1898. Haber, Z. f. Elektroch. **8,** 514. 1902, Reinders, Z. f. physik. Chem. **42,** 225. 1902; **54,** 611. 1905. Puschkin, Z. f. anorg. Chem. **56,** 1. 1908. Tammann, Z. f. anorg. Chem. **107,** 1. 1919; **112,** 233. 1920; **114,** 281. 1920. Fuchs, ibidem **109,** 80. 1919. Sauerwald, Z. f. anorg. Chem. **111,** 249. 1920. Nowack, ibidem **113,** 1. 1920. Kremann und Mitarbeiter, Z. f. Metallkunde. **12** und **13.** 1920 und 1921.

Nebenreaktion ein, die andauert, bis so viel Ionen dieses Metalles auf der Elektrode niedergeschlagen und durch Ionen des ersten Metalles ersetzt sind, daß die Potentialsprünge Zink/Zinkionen und Kadmium/Kadmiumionen wiederum gleich geworden sind. Ist dieser Zustand eingetreten, dann geht (praktisch) wiederum nur Zink in Lösung. Von der Beteiligung der Ionen des Wassers sei hier abgesehen; in dem Kapitel „Potentialbildung an den Elektroden" wird darauf näher eingegangen werden.

Diese soeben erwähnte Gleichheit der beiden Potentialsprünge Metall/Lösung stellt sich unter allen Umständen selbsttätig her; es findet so lange eine Lokalaktion statt, bis diese Gleichheit vorhanden ist. Dabei ist vorausgesetzt, daß besondere Reaktionshemmungen (Passivitätserscheinungen) nicht vorliegen. Da der einzelne Potentialsprung vom Verhältnis des elektrolytischen Lösungsdrucks zum osmotischen Druck der zugehörigen Ionen abhängt, so müssen bei gleichwertigen Metallen die osmotischen Drucke der zugehörigen Ionen offenbar sich verhalten wie die Lösungsdrucke, damit Gleichheit der Potentialsprünge eintritt. Bei erheblich verschiedenen Lösungsdrucken, wie es bei Zink und Kadmium der Fall ist, muß demnach die Konzentration der Kadmiumionen gegenüber der der Zinkionen außerordentlich klein sein. Da erstere Konzentration ihrer Kleinheit wegen durch Hinzukommen ganz geringer neuer Kadmiumionenmengen stark geändert, letztere auch durch sehr viel größere Zinkionenmengen nur unbedeutend beeinflußt wird, so erklärt es sich, daß, falls die beiden Potentialsprünge gleich bleiben sollen, bei der Auflösung praktisch nur Zinkionen in Lösung gehen.

Hätten wir ein Gemenge zweier gleichwertiger Metalle mit demselben elektrolytischen Lösungsdruck, so wäre für das Eintreten des Gleichgewichtszustandes nötig, daß beide Ionenkonzentrationen stets gleich groß sind. Beide Metalle würden sich dann an der Auflösung in gleichem Maße beteiligen.

Tauchen wir ein Metall in die Lösung eines anderen, so muß stets eine (wenn auch noch so geringe) Umsetzung erfolgen. So wird z. B. bei der Berührung von Quecksilber mit einer Kadmiumsulfatlösung solange Kadmium ausgefällt werden, und die entsprechende Quecksilbermenge in Lösung gehen, bis die Potentialsprünge Cd/Cd^{++} und Hg/Hg^{-} ($-2\,Hg/Hg_2^{++}$) einander gleich geworden sind. Auf eine etwaige Legierungsbildung kommen wir sofort zu sprechen.

2. Bilden die Metalle eine Lösung (Amalgam, Legierung), so tritt ein Verlust an freier Energie ein, und die elektrolytischen Lösungstensionen der Komponenten werden kleiner. Die Auflösung einer solchen Legierung oder Lösung erfolgt in analoger

Weise wie vorhin geschildert; stets müssen die Potentialsprünge unedles legiertes Metall / unedle Metallionen und edles legiertes Metall / edle Metallionen gleich sein; zu berücksichtigen ist aber, wie soeben angedeutet, daß dieser Potentialsprung von dem verschieden ist, den die nicht legierten Metalle, in dieselbe Lösung getaucht, zeigen würden, und daß er infolge der Abhängigkeit der elektrolytischen Lösungstension von der Konzentration mit Änderung des Mengenverhältnisses der beiden Legierungsbestandteile sich verschiebt.

Bringt man einphasige Legierungen zweier Metalle von verschiedener Konzentration in denselben passenden Elektrolyten und mißt die Spannungen, so findet man eine kontinuierliche Änderung mit der Zusammensetzung; doch ist zu beachten, daß schon bei kleinen Zusätzen des unedleren Metalls zum edleren das Potential des Mischkrystalls sich stark dem des unedleren Metalls nähert. Es steigt also in einem Diagramm, in dem die Spannung die Ordinate und die Konzentration die Abscisse bildet, die Kurve schnell an, um dann weiterhin flach zu verlaufen. Treten zwei Kristallarten, d. h. zwei Phasen auf, so bleibt die Spannung, unabhängig von der Menge der einzelnen Phasen und demnach von der Gesamtkonzentration, so lange konstant, als die Zusammensetzung der beiden Phasen konstant bleibt. Bei einem Wechsel, bzw. Auftreten einer neuen Phase, erfolgt ein Potentialsprung. Diese Betrachtungen gelten aber nur für den Fall, daß sich die Legierungen mit dem Elektrolyten ins Gleichgewicht setzen, d. h. daß ein Platzwechsel der Atome im Kristallgitter stattfinden kann, der durch höhere Temperatur begünstigt wird. Fehlt der Platzwechsel, so stellt sich schnell eine konstante Spannung ein, die bei höherem Gehalt des Mischkristalls an edlerem Metall unabhängig von diesem Gehalt und gleich der des edleren Metalls ist. Dementsprechend zeigen Mischkristalle mit höherem Gehalt an unedlerem Metall die Spannung des unedleren Metalls, ebenfalls unabhängig von diesem Gehalt. Bei gewissen mittleren Gehalten an der edleren Komponente, die bei Vielfachen von $^1/_8$ des Molenbruchs liegen (Resistenzgrenzen), treten starke Spannungsänderungen auf, die nicht selten größer sind als die beim Auftreten einer neuen Kristallart.

Bemerkt sei noch, daß sich bei allen einphasigen Mischkristallen die physikalischen Eigenschaften, wie Dichte, Zugfestigkeit, Härte, elektrisches und Wärmeleitvermögen, magnetische Permeabilität kontinuierlich ändern; hingegen sind, wie oben gesagt, sprungweise Änderungen des chemischen Verhaltens

(Resistenzgrenzen) und der Spannungen bei Legierungen beobachtet worden, bei denen kein Platzwechsel der Atome eintreten kann. Einer galvanischen Resistenzgrenze entspricht stets eine chemische, einer chemischen aber nicht immer eine galvanische.

In den vorstehenden Erörterungen kommt schon zum Ausdruck, daß nur die vom Elektrolyten bespülte Elektrodenschicht (wie auch nur die unmittelbar an der Elektrode vorhandene Flüssigkeitsschicht) auf den Potentialsprung und auf den elektrolytischen Vorgang von Einfluß ist.

3. Haben wir es endlich mit einer festen chemischen Verbindung zu tun, und nehmen wir an, daß diese in einer Lösung bestehen kann, die bestimmte Konzentrationen an den zu den Bestandteilen der Verbindung gehörenden Metallionen enthält, z. B. Cu- und Zn-Ionen bei einer Zink-Kupferverbindung, so wird diese Verbindung ihren eigenen elektrolytischen Lösungsdruck haben, und man muß theoretisch folgern, daß die Elektrode bei ihrer Auflösung Ionen von der Zusammensetzung der Verbindung aussendet, die eventuell zum größten Teil in die einzelnen Komponenten dissoziieren. Von dem Produkt der Ionenkonzentration der Einzelkomponenten wird in diesem Falle der Potentialsprung abhängen. Experimentell hat sich überraschender Weise gezeigt, daß derartige Verbindungen entweder nahezu die Spannung des edleren Metalls oder nahezu die des unedleren haben; die jeweiligen Unterschiede gegenüber den reinen Metallen betragen nur wenige hunderstel Volt. Wir haben also hier Verhältnisse, die denen ähnlich sind, die wir bei den Gliedern einer Mischreihe ohne Platzwechsel angetroffen haben. Auch dort unterschieden wir zwei Gruppen, von denen die eine sich wie das edlere, die andere wie das unedlere Metall verhielt.

Des Umstandes, daß der unedlere Bestandteil zuerst in Lösung geht, bedient man sich mitunter zur Herstellung reiner Metalloberflächen, indem man das Metall in die Lösung eines seiner Salze stellt; dabei lösen sich die unedleren Metalle unter Ausfällung des edleren. Bei Quecksilber kann man die ganze Masse auf diese Weise von den verunreinigenden unedlen Metallen befreien.

Auch bei der technisch in großem Maßstabe ausgeführten Raffination der Metalle spielen die geschilderten Verhältnisse eine große Rolle. Bei Kupfer z. B. führt man die Raffination in der Weise aus, daß man die zu reinigenden Platten von Rohkupfer als Anoden in eine saure Kupfersulfatlösung von bestimmtem Gehalt hängt und ihnen gegenüber passende Kathoden befestigt, auf denen sich reines Kupfer niederschlagen soll. Bei

der Elektrolyse gehen nun zuerst die unedleren Bestandteile in Lösung, scheiden sich jedoch auf der Kathode nicht ab, sondern bleiben in Lösung, wie wir im Kapitel über Elektrolyse und Polarisation näher begründen werden. Danach geht Kupfer in Lösung. Wenn die Elektrode nahezu aufgezehrt ist, besteht der Rest nur noch aus Kupfer und den edleren Metallen Silber und Gold, die sich angereichert haben und zum Teil in Form von Anodenschlamm während der Elektrolyse von der Anode herabgefallen sind. Man erreicht also neben der Raffination des Kupfers eine Konzentrierung der edlen Metalle, die man dann leicht in reinem Zustand gewinnen kann.

Weiterhin können wir uns jetzt über die praktisch wichtige Frage Rechenschaft geben, ob man Eisen besser durch einen Überzug von einem edleren oder unedleren Metalle, beispielsweise von Kupfer oder Zink, wird schützen können. Solange es sich um einen unverletzten Überzug handelt, wird natürlich lediglich die größere Widerstandsfähigkeit des Schutzmetalles gegen atmosphärische Einflüsse in Frage kommen, also Kupfer vorzuziehen sein. Gerade entgegengesetzt liegt aber die Sache, wenn man, wie es in der Praxis der Fall ist, mit einer gelegentlichen Verletzung des Überzuges rechnen muß. Da Feuchtigkeit stets vorhanden ist, so haben wir an der verletzten Stelle ein Gemenge von zwei Metallen, die in eine Flüssigkeit tauchen. Solange noch unedleres Zink vorhanden ist, geht dieses in Lösung und schützt das edlere Eisen, während das Kupfer keinerlei Schutz ausübt, im Gegenteil die Zerstörung des Eisens beschleunigt.

Eine erhebliche Rolle bei einer derartigen Schutzwirkung spielt die Leitfähigkeit der Flüssigkeit; ist diese zu gering, so wird die Schutzwirkung ausbleiben, da diese unzweifelhaft an eine gewisse Stromdichte gebunden ist[1]).

b) Ebenfalls als Konzentrationskette kann die Kette: Quecksilber / Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes / edles Quecksilberamalgam / aufgefaßt werden. Wir haben bei dieser Kette an den beiden Elektroden Quecksilber von verschiedener Konzentration, wie unmittelbar aus den im letzten Abschnitt gegebenen Erläuterungen hervorgeht. Als Zusatz zum Quecksilber dürfen wir natürlich nur ein Metall wählen, dessen elektrolytischer Lösungsdruck geringer ist als der des Quecksilbers; Gold und Platin eignen sich hierzu. Als Elektrolyt müssen wir ein Quecksilberoxydulsalz nehmen; Quecksilberoxydsalz reduziert sich sofort in Berührung mit metallischem Queck-

---

[1]) Vergl. Lasche, Anfressungen von Kondensatorrohren, u. d. folg. Diskussion Z. f. Metallkunde **12**, 161. 1920.

silber, und es tritt in weitgehendem Maße die Reaktion ein: $Hg + Hg^{++} \longrightarrow Hg_2^{++}$.

Die elektromotorische Kraft dieser Kette können wir ähnlich wie vorhin mit und ohne Benutzung des Begriffes des elektrolytischen Lösungsdruckes berechnen. Da die Kette experimentell noch nicht gemessen ist, wollen wir uns an der kürzeren Ableitung genügen lassen.

Bei der Betätigung der Kette wird sich Quecksilber an der reinen Quecksilberelektrode, wo der größere Lösungsdruck herrscht, auflösen und auf der Amalgamelektrode niederschlagen. Wir wollen nun die maximale Arbeit berechnen, die wir gewinnen können, wenn wir den Vorgang auf osmotischem Wege sich vollziehen lassen, und sie gleich der zu gewinnenden maximalen elektrischen Energie setzen.

Denken wir uns reines Lösungsmittel (Quecksilber) durch eine halbdurchlässige Wand von der Lösung (Amalgam) getrennt. Der osmotische Druck der Lösung sei p, das Volum, in dem ein Mol des gelösten Stoffes enthalten ist, sei v. Sodann lassen wir durch den halbdurchlässigen Stempel, indem wir ihn unter dem konstanten Druck p in der Richtung zum reinen Lösungsmittel bewegen, so viel Lösungsmittel hindurchtreten, wie dem Volum v entspricht. Die Lösungsmenge soll so groß sein, daß durch das Hinzutreten des Lösungsmittels keine merkliche Konzentrationsverminderung eintritt; die Arbeit, die hierbei in maximo gewonnen werden kann, ist gleich pv. Da v das Volum darstellt, das ein Mol des gelösten Stoffes einnimmt, so ist:

$$pv = RT.$$

RT ist demnach die osmotische Arbeit. Um die durch die gleiche Zustandsänderung gewinnbare Menge elektrischer Energie zu bekommen, muß die im Volum v enthaltene Anzahl Quecksilber-Grammäquivalente, die wir mit m bezeichnen wollen, an der einen Elektrode elektrolytisch gelöst und an der anderen niedergeschlagen werden. Es gilt dann die Gleichung:

$$mFE = RT$$

und:

$$E = \frac{RT}{mF}.$$

R, T, F sind uns bekannt, m ist gleich der Anzahl der Grammäquivalente Quecksilber, die im Amalgam auf ein Mol gelöstes Metall kommen, wonach E gegebenenfalls leicht zu berechnen ist.

Auch diese Methode ist zur Bestimmung des Molekulargewichts der in Quecksilber gelösten Stoffe geeignet. Durch Messung von E erfahren wir m, und aus der bekannten Konzentration

des Amalgams kennen wir die Gewichtsmenge des gelösten Stoffs, die auf m kommt und uns das Molekulargewicht des Edelmetalls vorstellt.

c) Den Charakter einer Konzentrationskette können wir auch der folgenden Kombination zusprechen: Quecksilber unter höherem Druck als Atmosphärendruck / Quecksilberoxydulsalz / Quecksilber unter Atmosphärendruck; durch den Strom wird hier Quecksilber von der zuerst genannten Elektrode zur letztgenannten durch die Lösung übergeführt. Von Des Coudres[1]) ist diese Kette in der Weise hergestellt worden, daß er als erste Elektrode eine Quecksilbersäule von der Höhe h nahm, deren unteres Ende durch Pergamentpapier verschlossen in die Lösung tauchte. Das Pergamentpapier war undurchlässig für das flüssige Quecksilber, durchlässig für die Ionen. Die Oberfläche der zweiten Quecksilberelektrode befand sich mit dem Pergamentpapier in gleicher Höhe. Die bei der Überführung von einem Grammäquivalent Quecksilber zu gewinnende elektrische Energie ist dann gleich EF, wenn E die EK der Kette bedeutet. Wir können uns die Überführung aber auch auf mechanischem Wege vollzogen denken. Wenn von der Quecksilbersäule h unten 200 g Quecksilber hinweggehen, so heißt dies, daß 200 g Quecksilber um die Höhe h, die während des Vorganges sich nicht wesentlich ändern soll, gesunken sind. Die maximale Arbeit dabei ist $200 \cdot h$ gcm, wenn h in cm ausgedrückt ist. Demnach:

$$F E = \frac{200 \cdot h}{10198},$$

denn nach S. 19 muß man die gcm-Einheiten, um sie in elektrische zu verwandeln, durch 10 198 dividieren. Die elektromotorische Kraft hat den Wert:

$$E = \frac{200 \cdot h}{96500 \cdot 10198} \text{ Volt.}$$

Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

Druck in cm	E ber.	E beob.
36	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$ Volt	$7{,}4 \cdot 10^{-6}$ Volt
46	$9{,}3 \cdot 10^{-6}$ „	$10{,}5 \cdot 10^{-6}$ „
113	$23 \cdot 10^{-6}$ „	$21 \cdot 10^{-6}$ „

Die Übereinstimmung darf in Anbetracht der kleinen, nur schwer zu ermittelnden Werte als befriedigend angesehen werden.

[1]) Wied. Ann. **46**, 292. 1892.

Es liegt die Frage nahe: Welche EK werden wir erhalten, wenn wir den Versuch derart abändern, daß wir an beide Elektroden Quecksilbermassen von gleicher Höhe bringen, aber die eine über der anderen anordnen? Wird vielleicht bei einer Höhendifferenz von *h cm* die EK die gleiche sein wie vorher? Denn beim Übergang von einem Grammol Quecksilber von der höheren zur niederen Elektrode können wir ja auch die maximale Arbeit 200 *h gcm* gewinnen. Die Antwort lautet, daß die EK dieser Art von Ketten stets kleiner sein muß, und der Strom unter Umständen sogar in der umgekehrten Richtung gehen kann, da mit dem Herunterwandern der Quecksilberionen untrennbar das Hinaufsteigen der negativen Ionen, das Arbeit benötigt, verbunden ist. Solange die hinaufgeführte Masse der negativen Ionen geringer ist als die heruntergeführte der positiven, erhalten wir einen Strom, der von der oberen zur unteren Elektrode durch die Lösung geht. Wird die Masse der negativen Ionen größer, dann können wir Arbeit gewinnen durch das Herabwandern der negativen und das Hinaufsteigen der positiven, und der Strom kehrt sich um. Es ist ersichtlich, daß außer der Masse des einzelnen Ions auch die Überführungszahl eine Rolle spielt: der Mangel an Masse kann durch schnellere Wanderung ersetzt werden.

Versuche von R. R. Ramsey[1]) über den Einfluß der Schwere auf elektrolytische Erscheinungen haben diese Folgerungen wiederum bestätigt. Bei einer 10%igen Zinksulfatlösung z. B. ging der Strom in der Lösung von der unteren zur oberen Zinkelektrode, da gleichzeitig 32,5 *g* Zink nach oben und 57,7 *g* SO_4 nach unten wanderten.

Nach diesen Erfahrungen wird es uns nicht mehr wunderbar vorkommen, daß auch zwei Stücke desselben Metalles in der gleichen Lösung beim Verbinden miteinander einen Strom geben, sofern die beiden Stücke zwei verschiedene Modifikationen oder Aggregatzustände eines und desselben Metalles darstellen. Und zwar fließt der Strom stets derart, daß die instabile Form sich in die stabile umwandelt, oder mit anderen Worten: die instabile Elektrode ist die elektromotorisch wirksamere. Es erscheint auch durchaus plausibel, daß schon eine verschiedene physikalische Beschaffenheit zweier fester Stücke der gleichen Metallmodifikation genügt, um sie elektromotorisch ungleich zu machen. Es würde dieser Gesichtspunkt eine Erklärung dafür bieten, weswegen z. B. eiserne Kabel oder auch Dampfkesselplatten an einzelnen Stellen besonders starke Korrosion zeigen. Man spricht in solchen Fällen von Lokalströmen. Bei

[1]) Z. f. physik. Chem. **41**, 121. 1902. Ref.

Versuchen mit reinem Eisen konnte allerdings eine Veränderung der EK durch starken Zug usw. nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden[1]); sie dürfte auch nur bei sehr genauen Messungen zu finden sein. Daß aber zwischen verschiedenen Stellen einer Eisenplatte in wässeriger Lösung wirklich Potentialdifferenzen bestehen, beweist folgender einfacher Vorlesungsversuch. Die Platte aus reinem Eisen wird mit einer Agar-Agarlösung bedeckt, die mit einer neutralen $K_3Fe(CN)_6$-Lösung und Phenolphtalein versetzt ist. Nach kurzer Zeit sind blaue und später auch rötliche Flecke deutlich zu unterscheiden; erstere bezeichnen die anodischen Stellen, an denen Ferroionen entstanden sind, letztere die kathodischen, an denen nach Reduktion von Ferricyanionen (daher die Verzögerung) Wasserstoffausscheidung und alkalische Reaktion eingetreten ist[2]). Eine andere ingeniöse Methode zum Nachweis von Lokalströmen an einer Bleielektrode und auch zum Nachweis des kinetischen Austausches beim thermodynamischen Gleichgewicht hat von Hevesy[3]) angegeben; er setzt der einen Phase eine kleine Menge eines radioaktiven Isotopen zu und bestimmt dessen in die andere Phase übergehende Menge.

Daß Pulver eines und desselben Körpers, jedoch von verschiedener Korngröße, die eine verschiedene Löslichkeit besitzen, auch eine meßbare EK gegeneinander zeigen, ist am gelben und roten Quecksilberoxyd durch die Überlegungen von Ostwald[4]) und die Messungen von Cohen[5]) sichergestellt worden. Letzterer fand, daß die Kette Hg/rotes HgO/Kalilauge gesättigt mit rotem HgO/Kalilauge gesättigt mit gelbem HgO/gelbes HgO/Hg eine EK von 0,685 Millivolt bei 25° zeigte. Der Strom ging vom stabilen roten zum instabilen gelben Oxyd, so daß bei der Betätigung des Elementes die Menge des instabilen Oxyds allmählich geringer wurde und die des stabilen wuchs; doch gehört diese Kette zu den später zu besprechenden Ketten mit verschiedenen Ionenkonzentrationen. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß zwischen sehr fein und grob kristallinen Metallmassen ebenfalls Unterschiede vorhanden sind.

Beim Umwandlungspunkt oder Schmelzpunkt können die beiden Phasen keinen Strom liefern, da sie dann im Gleichgewicht

---

[1]) Richards und Behr, Z. f. physik. Chem. **58**, 301. 1907.

[2]) Nähere Angaben über das Rosten des Eisens findet man bei F. Förster, Z. f. Elektroch. **16**, 980. 1910. Neueste Literatur ist im Chem. Centralbl. nachzusehen.

[3]) Physik. Z. **16**, 52. 1915. Siehe auch Ber. d. D. Chem. Ges. **53**, 410. 1920.

[4]) Z. f. physik. Chem. **34**, 495. 1900.

[5]) Z. f. physik. Chem. **34**, 69. 1900.

miteinander sind. Die bei dieser Temperatur auftretende Umwandlungs- oder Schmelzwärme läßt sich also nicht in elektrische Energie umwandeln.

d) Endlich können wir uns eine Konzentrationskette herstellen, wenn wir als ionenliefernde Stoffe Gase oder Lösungen von verschiedener Konzentration anwenden. Auf den ersten Blick freilich erscheint es wunderbar, wie man Gase oder nicht metallisch leitende Lösungen als Elektroden benutzen kann. Mit Hilfe von platinierten Platinelektroden gelingt dies aber. Speziell bei Gasen verfährt man so, daß man diese Elektroden von unten in ein oben geschlossenes Rohr steckt. Das Rohr sei mit dem betreffenden Gase derart gefüllt, daß das Platinblech zum großen Teil im Gase, zum kleinen Teil im Elektrolyten sich befinde. Das platinierte Platin absorbiert eine gewisse Gasmenge und kann vollkommen als Gaselektrode betrachtet werden; es dient in diesen Ketten nur als Zuleiter der Elektrizität, und ihm kommt infolge seines Lösungsvermögens für Gase die Fähigkeit zu, den Übergang aus dem Gas- in den Ionenzustand und umgekehrt ohne Hindernis zu gestatten. Eine solche Elektrode, z. B. eine Wasserstoffelektrode, gehört, wie Le Blanc[1]) experimentell gezeigt hat, zu der Klasse der umkehrbaren Elektroden. Deswegen muß auch das Material der metallischen Elektrode ohne Einfluß auf den Wert der elektromotorischen Kraft sein, und in der Tat geben nach anderweitigen Versuchen Platin- und Palladiumelektroden gleiche Werte.

Mit Hilfe solcher platinierter Platinelektroden können wir also umkehrbare Wasserstoff-, Sauerstoff-, Chlor-, Brom-, Jodelektroden herstellen. Stellen wir aus zwei solchen Elektroden eine umkehrbare galvanische Kette zusammen und verwenden als ionenlieferndes Material denselben Stoff nur in verschiedener Konzentration, so haben wir eine Konzentrationskette, die genau der mit den Amalgamen analog ist. Als Elektrolyt ist ein solcher zu verwenden, der die zugehörigen Ionen enthält, für Wasserstoff z. B. irgendeine Säure, für Sauerstoff, dessen zugehörige Ionen die OH-Ionen (bez. O-Ionen) sind, irgendeine Base usw. Sonst kommt die Natur des Elektrolyten bei dieser Art von Ketten nicht in Betracht.

Wollen wir die elektromotorische Kraft einer Kette berechnen, die an der einen Elektrode z. B. Wasserstoff von höherem Drucke p, an der anderen Wasserstoff von niedrigerem Drucke p_1 hat, so können wir wie bei den Amalgamen verfahren, nur haben wir darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Wasserstoffmolekel aus zwei Atomen besteht. Bringen wir ein Mol Wasserstoffgas umkehrbar

[1]) Z. f. physik. Chem. **12**, 333. 1893.

von p zu p_1, so ist die maximale Arbeitsleistung bei nicht zu hohen Drucken:

$$R\,T \ln \frac{p}{p_1}.$$

Bringen wir es auf elektrischem Wege herüber, so ist die zugehörige Energie:

$$2\,F\,E,$$

demnach:

$$E = \frac{R\,T}{2\,F} \ln \frac{p}{p_1}.$$

Wir haben hier den Faktor 2 im Nenner, obwohl es sich um einwertige Ionen handelt. Bei einer Sauerstoffkonzentrationskette tritt der Faktor 4 im Nenner auf, weil hier zur Überführung eines Mols $4\,F$ durch den Stromkreis gehen müssen.

Machen wir die Berechnung mit Hilfe der Lösungsdrucke auf osmotischem Wege, so ist nach S. 192:

$$E = \frac{R\,T}{F} \ln \frac{P}{P_1},$$

wenn P der zum Gasdruck p und P_1 der zum Gasdruck p_1 gehörige Lösungsdruck ist. Da nun:

$$\frac{R\,T}{2\,F} \ln \frac{p}{p_1} = \frac{R\,T}{F} \ln \frac{P}{P_1},$$

so muß sein:

$$\frac{1}{2} \ln \frac{p}{p_1} = \ln \frac{P}{P_1},$$

das ist:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{P^2}{P_1^2}.$$

Die Quadrate der Lösungsdrucke müssen sich verhalten wie die zugehörigen Gasdrucke. Wir können das Ergebnis unschwer begreifen. Erinnern wir uns, daß P und P_1 osmotische Drucke darstellen. Herrscht in der Lösung an der einen Elektrode der osmotische Druck P der H^+, wenn das Gas den Gasdruck p hat, und an der anderen Elektrode der osmotische Druck P_1 bei dem Gasdruck p_1, so ist an den Elektroden keine Potentialdifferenz vorhanden. Zwischen den Gasmolekeln, bzw. dem gelösten nicht dissoziierten H_2 und den zugehörigen H^+ herrscht Gleichgewicht. Wenn nun eine nicht dissoziierte Menge H_2 mit ihren Dissoziationsprodukten $H^+ + H^+$ im Gleichgewicht ist, so gilt die Beziehung,

daß die molekulare Konzentration des nicht dissoziierten Anteils dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der dissoziierten Anteile konstant ist, unabhängig von der Verdünnung. Nun sind die Gasdrucke, ebenso wie die osmotischen Drucke, den Konzentrationen proportional, folglich:

$$\frac{p}{P^2} = k$$

und auch:

$$\frac{p_1}{P_1^2} = k,$$

also:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{P^2}{P_1^2}.$$

Quantitative Messungen sind von Wulf[1]) mit Wasserstoffelektroden bei verschiedenen Drucken, zwischen 1 und 700 Atm., gemacht worden. Bei Änderungen des Druckes um eine Zehnerpotenz verlangt die Theorie, wie soeben auseinandergesetzt, bei Zimmertemperatur eine Spannungsänderung von $\frac{0{,}05776}{2} = 0{,}0289$ Volt; gefunden wurde in zwei Beobachtungsreihen 0,0286 bzw. 0,0289.

2. Verschiedene Ionenkonzentrationen.

a) Als Typus für die zweite Art von Konzentrationsketten kann die Anordnung dienen: Silber/Silbernitrat (konz.)/Silbernitrat (verd.)/Silber. Der Strom einer solchen Kette, bei der die Elektrode positive Ionen liefert, fließt stets in dem Element (nicht im äußeren Stromkreis) von der verdünnteren zur konzentrierteren Lösung. Silber löst sich in der verdünnteren Lösung und scheidet sich aus der konzentrierteren aus, bis die Konzentrationen gleich geworden sind. Daß das Silber aus der konzentrierteren Lösung ausgeschieden werden muß, wird sofort klar, wenn man bedenkt, daß dort der osmotische Druck der Silberionen, der dem Lösungsdruck entgegenwirkt, größer ist als in der verdünnteren. Haben wir es mit Elektroden zu tun, die negative Ionen liefern, so fließt der Strom stets im Element von der (in bezug auf jene negativen Ionen) konzentrierteren Lösung zur verdünnteren. Als Stromrichtung wird ja die bezeichnet, in der die positiven Ionen wandern.

Mit vorläufiger Vernachlässigung des an der Berührungsstelle

[1]) Z. f. physik. Chem. **48**, 87. 1904.

der beiden Flüssigkeiten auftretenden Potentialsprunges ist wiederum die elektromotorische Kraft der Kette

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{p_1} - \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{p},$$

wo P den elektrolytischen Lösungsdruck des Silbers, p und p_1 die osmotischen Drucke der Silberionen in der konzentrierteren und verdünnteren Lösung vorstellen.

Da bei dieser Anordnung die Lösungsdrucke gleich sind, so vereinfacht sich die Formel zu:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}.$$

Die elektromotorische Kraft einer solchen Kette ist zufolge der Formel nur abhängig vom Verhältnis der osmotischen Drucke und von der Wertigkeit der Metallionen, unabhängig von der Natur des Metalls und des negativen Ions.

Wir können zur Kenntnis der elektromotorischen Kraft noch auf dem schon bekannten zweiten Wege gelangen, indem wir die maximale osmotische Energie berechnen, die wir beim Transport eines Grammions Silber von der einen zur anderen Elektrode gewinnen können. Dazu vergleichen wir den Zustand der Kette vor begonnener und nach beendigter Elektrolyse. Wenn ein Grammion Silber sich in der verdünnteren Lösung gelöst hat, so ist dadurch die Konzentration der Lösung an Silber um 1 Grammion gewachsen, gleichzeitig sind aber, wenn $1 - n$ die Überführungszahl des Silbers ist, $1 - n$ Grammionen aus der verdünnteren zur konzentrierteren Lösung gewandert, also beträgt der Zuwachs in der verdünnteren Lösung nur n Grammionen. Die konzentriertere muß natürlich um so viel ärmer geworden sein. Weiterhin hat auch eine Wanderung der NO_3^- stattgefunden, und zwar sind, wenn n ihre Überführungszahl ist, n Grammionen NO_3^- aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung gewandert. Demnach sind insgesamt n Ag^+ und n NO_3^- aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung beim Durchgang von 96500 Coulomb transportiert worden, d. h. vom osmotischen Druck p zum Druck p_1 gesunken. $\frac{p}{p_1}$ ist das Verhältnis der osmotischen Drucke sowohl der Kationen wie der Anionen. Die Arbeit ist:

$$2 \cdot n\, RT \ln \frac{p}{p_1},$$

und demnach:

$$E = \frac{2 \cdot n\, R\, T}{F} \ln \frac{p}{p_1}.$$

Vergleicht man den hier erhaltenen Ausdruck für E bei einwertigen Metallen mit dem obigen, so sieht man, daß beide identisch werden, wenn $n = \frac{1}{2}$ ist, d. h. wenn die beiden Ionen gleich schnell wandern. Ist dies nicht der Fall, so tritt an der Berührungsstelle eine Potentialdifferenz auf (siehe später), und der erste Ausdruck bedarf eines Korrektionsgliedes[1]). Der zweite Ausdruck ist deswegen allgemeiner. Vorläufig wollen wir $n = \frac{1}{2}$ setzen. Erwähnt sei, daß allgemein die Formel gilt:

$$n_e E F = k\, n\, R T \ln \frac{p}{p_1}$$

oder:

$$E = \frac{k\, n}{n_e F} R T \ln \frac{p}{p_1}.$$

n_e gibt hier die Anzahl von F an, die hindurchgehen muß, um n Mol des Elektrolyten aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung zu schaffen. Häufig gibt die Wertigkeit des höchstwertigen Ions, das der Elektrolyt liefert, n_e direkt. Bei Zinkchlorid z. B. ist $n_e = 2$, bei einer Konzentrationskette Thallium/Thallosulfat (konz.)/Thallosulfat (verd.)/Thallium ist n_e ebenfalls gleich 2. Ersetzt man das Thallosulfat durch Thallonitrat, so ist $n_e = 1$ usw.

k ist die Anzahl der Ionen, in welche die Molekel zerfällt.

Für verdünnte Lösungen kann statt des Verhältnisses der osmotischen Drucke der Ionen das der Konzentrationen der Lösungen eingeführt werden. Hat man Silber/Silbernitrat (0,01 normal)/Silbernitrat (0,001 normal)/Silber, so kann man $\frac{p}{p_1} = 10$ setzen, und die mit diesem Wert berechnete elektromotorische Kraft wird sehr angenähert mit der gemessenen übereinstimmen. Bei genauen Messungen ist jedoch die nicht völlige Dissoziation zu berücksichtigen, und man kann sich dann etwa der Leitfähigkeitsmethode bedienen, um den Dissoziationsgrad

---

[1]) Der Zusatz eines sonst indifferenten Elektrolyten, der sich an der Leitung beteiligt, wird also, da die Überführungszahl eine Rolle spielt, von Einfluß sein können.

und somit die Konzentration der Metallionen zu bestimmen. Über die Zulässigkeit des Verfahrens siehe S. 89.

Bei der zweiten Ableitung sind noch zwei Punkte zu beachten, einmal, daß unter $1 - n$ bzw. n stets die wahre, nicht die Hittorfsche Überführungszahl verstanden werden muß, und sodann, daß eventuell außer der Überführung von Salz durch den Strom noch eine solche von Wasser infolge der Hydratbildung der beiden Ionen zu berücksichtigen ist. Ist m die Anzahl Mole Wasser, die in der Richtung des positiven Stromes (wie bisher stets beobachtet, siehe S. 72) d. h. von der verdünnteren zur konzentrierteren Lösung beim Durchgang von 1 F übergeführt werden, so lautet der Ausdruck für die EK der Silberkette:

$$E = \frac{2\,n\,R\,T}{F} \ln \frac{p}{p_1} + \frac{m\,R\,T}{F} \ln \frac{\pi_1}{\pi},$$

wenn π_1 den Dampfdruck des Wassers in der verdünnteren Lösung vom osmotischen Druck p_1 bedeutet, π den in der konzentrierteren Lösung vom osmotischen Druck p. Das Zusatzglied, das der Hydratation Rechnung trägt, ist bei verdünnten Lösungen verschwindend klein.

Von Nernst[1] ist die Kette Silber/Silbernitrat (0,1 normal)/Silbernitrat (0,01 normal)/Silber gemessen worden. Er fand $E = 0{,}055$ bei 18°. Mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen berechnet sich, daß die Konzentrationen der Silberionen sich nicht wie 1 : 10 in den beiden Lösungen verhalten, sondern wie 1 : 8,71. Danach ist $E = 0{,}000198 \cdot 291 \log 8{,}71 = 0{,}054$ Volt.

Berücksichtigt man, daß die Überführungszahlen nicht gleich sind, wie vorausgesetzt wurde, sondern die von $NO_3^- = 0{,}53$ ist, so berechnet sich 0,057; die Übereinstimmung ist befriedigend.

Zur allgemeinen Orientierung mögen folgende Angaben dienen. Bei 18° C gilt, wenn $k = 2$ und $n = 0{,}5$ ist,

$$E = \frac{0{,}05776}{n_e} \log \frac{p}{p_1} \text{ Volt.}$$

Bei Kombinationen, in denen die Konzentrationen der in Betracht kommenden Ionen sich wie 1 : 10 verhalten und die Metalle einwertig sind, ist:

$$E = 0{,}05776 \text{ Volt.}$$

Steigt das Verhältnis auf 1 : 100 oder 1 : 1000, so wird E, da es im logarithmischen Verhältnis steigt, doppelt oder dreifach so groß usw., oder ganz allgemein gesagt: Hat eine Konzentra-

[1]) Z. f. physik. Chem. **4**, 129. 1889.

tionskette mit einwertigen Ionen die EK von $a \cdot 0{,}05776$ Volt, so ist das Verhältnis der Ionenkonzentration $\frac{c}{c_1} = 10^a$.

Für mehrwertige Ionen sind die entsprechenden Zahlen noch durch die Wertigkeit zu dividieren. Kupfer- und zwei Kupfersulfatlösungen von dem Konzentrationsverhältnis 1 : 10 werden, zu einer Kette kombiniert, demnach nur annähernd die halbe elektromotorische Kraft obiger „Silberkette" zeigen, was auch durch die Messungen von Moser bestätigt worden ist.

Die Nernstsche Formel ist weiterhin nicht nur für acetonische, methyl- und äthylalkoholische Lösungen von Silbernitrat, sondern auch für solche in geschmolzenem Kalium- und Natriumnitrat zwischen 200 und 300° gültig gefunden worden, wenn an Stelle der Ionenkonzentrationen die Gesamtkonzentrationen des Silbernitrats gesetzt wurden[1]). Stieg der Gehalt an Silbernitrat über 10%, so blieben die beobachteten Werte hinter den berechneten zurück. Aus der Gültigkeit der Formel folgt aber keineswegs notwendig, daß das Silbernitrat in den Schmelzen völlig dissoziiert ist; es genügt, daß die Silberionenkonzentration stets der Gesamtkonzentration proportional ist.

Wurde Silberchlorat an Stelle von Silbernitrat genommen, so stellten sich schon bei geringen Konzentrationen Abweichungen ein. Bei Konzentrationsketten von CuCl und AgCl in geschmolzenem NaCl und KCl war die Übereinstimmung wieder befriedigend.

Konzentrationsketten treten bei den meisten elektrolytischen Arbeiten auf, insbesondere bei Metallraffinationen oder galvanoplastischen Arbeiten: An der einen Elektrode wird die Lösung konzentrierter, an der anderen verdünnter. Bei nicht genügender Rührung können diese Ketten eine nicht unerhebliche EK erreichen, die von der EK des Primärstromes überwunden werden muß und unnötigen Energieverlust verursacht, abgesehen von anderen durch die Verarmung an Ionen hervorgerufenen Störungen, wie Verschlechterung der Qualität des Niederschlags. Aber auch an ein und derselben Elektrode können sich bei ungleichmäßiger Stromverteilung Konzentrationsketten ausbilden und sich insofern höchst unangenehm bemerkbar machen, als sie an einzelnen Stellen das schon niedergeschlagene Metall wieder

---

[1]) Rostdestwenski und Lewis, J. Chem. Soc. **99**, 2138. 1911; **101**, 2094. 1912. Bell und Feild, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 715. 1913. Gordon, Z. f. physik. Chem. **28**, 302. 1899. Goodwin und Wentworth, Beibl. d. Ann. d. Physik **31**, 1202. 1907. Sackur, Z. f. physik. Chem. **83**, 305. 1913.

in Lösung bringen. Diese letzte Erscheinung wird veranschaulicht durch folgenden Versuch: Schichtet man in einem Reagenzglas eine verdünntere Zinnchlorürlösung (verdünnter in bezug auf Sn^{++}!) über eine konzentriertere und stellt einen Zinnstab in die Flüssigkeit hinein, so sieht man bald, daß der Zinnstab in der verdünnteren Lösung angefressen wird, während sich aus der konzentrierteren Kristallnadeln auf ihm ausscheiden. Durch gute Rührung kann man diese Übelstände vermeiden.

Wir erhalten jetzt das Verständnis für die Tatsache, daß z. B. die Normalelemente nur für sehr schwache Stromdichten benutzt werden können. Infolge der Schwerlöslichkeit der verwendeten Quecksilbersalze sind die Konzentrationen an Quecksilberionen sehr gering, und die bei Stromdurchgang verbrauchten Ionen werden durch Auflösen des überschüssigen Quecksilbersalzes nur langsam ergänzt; deswegen sinkt bei stärkerer Beanspruchung die EK des Elementes. Hierzu trägt auch noch die gleichzeitig an der negativen Elektrode stattfindende Übersättigung bei. Überläßt man das Element dann einige Zeit sich selbst, so ändern sich wieder die Konzentrationen selbsttätig und nehmen den ursprünglichen Wert an; das Element erholt sich. Diese Betrachtung führt uns unmittelbar zu einer zweiten Form von Konzentrationsketten.

b) Das Element Silber/Silbernitrat/Chlorkalium mit festem Chlorsilber/Silber stellt ebenfalls eine Konzentrationskette vor und ist trotz des verschiedenen äußeren Aussehens den unter a) behandelten einfachen Konzentrationsketten ganz analog. Für die elektromotorische Kraft kommt nur der osmotische Druck der Silberionen in der Silbernitratlösung und in der Chlorsilberlösung in Betracht; der Zusatz von Chlorkalium hat den Zweck, die Leitfähigkeit der Chlorsilberlösung zu erhöhen. Bei der Messung schaltet man zwischen Silbernitrat- und Chlorkaliumlösung Kaliumnitratlösung, um die Bildung eines die Leitung störenden Niederschlages zu vermeiden. Es gilt:

$$E = \frac{0{,}000198}{n_e} T \log \frac{p}{p_1}.$$

Zur Berechnung von E bedürfen wir wiederum nur der Kenntnis von p und p_1; n_e ist $= 1$. Die Konzentration der Silberionen in der Nitratlösung kennen wir, wenn wir eine Lösung von bestimmtem Gehalt herstellen und, falls sie nicht verdünnt genug ist, auch den Dissoziationsgrad bestimmt haben. Nicht so leicht kommen wir jedoch zur Kenntnis der Silberionenkonzentration in der Chlorsilberlösung. Da das Chlorsilber wenig löslich ist, ist sie jedenfalls gering. Wir müssen zuerst die Löslichkeit in reinem

Wasser kennen und können das mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit erreichen (Seite 132). Nach experimenteller Untersuchung hat sie sich zu 0,0000144 normal in bezug auf das Formelgewicht AgCl bei 25° ergeben. Da die Lösung sehr verdünnt ist, wird das gelöste Chlorsilber praktisch ganz in Ag^+ und Cl^- gespalten sein, und da beide Ionen in äquivalenten Mengen vorhanden sind, so ist die Lösung auch 0,0000144 normal in bezug auf die Silberionen und die Chlorionen, und das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen ist

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = (0{,}0000144)^2 = s^2.$$

Doch nicht mit einer rein wässerigen Lösung von Chlorsilber, sondern mit einer solchen in Chlorkaliumlösung haben wir es zu tun. Nach Seite 93 wissen wir, daß das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen, dividiert durch die Konzentration des nicht dissoziierten Anteils, unabhängig von der Verdünnung konstant ist. In einer gesättigten Lösung ist die Konzentration des nicht dissoziierten Anteils als konstant anzusehen, danach muß auch das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen konstant sein. Kommt zu einer rein wässerigen Lösung von Chlorsilber eine (im Verhältnis große) Menge Chlorkalium, so vermehrt sich die Anzahl der Chlorionen, und es muß eine gewisse Menge nicht dissoziierten Chlorsilbers entstehen, das seinerseits, da die Lösung hieran bereits gesättigt ist, ausfällt. Ist nach dem Zusatze die Konzentration der Silberionen c, welche zugleich auch die der aus dem Chlorsilber stammenden Chlorionen ist, und c_1 die der zugesetzten Chlorionen, so gilt:

$$c\,(c + c_1) = s^2.$$

Da c_1 im Verhältnis zu c sehr groß ist, kann geschrieben werden:

$$c = \frac{s^2}{c_1}.$$

Um also die Konzentration der zur Elektrode gehörigen Ionen zu erfahren, hat man in solchem Falle die Löslichkeit des Salzes (s) ins Quadrat zu erheben und durch die Konzentration des zugesetzten ins Spiel kommenden anderen Ions zu dividieren. Wird etwa 0,1 n Chlorkaliumlösung verwandt, so würde bei vollständiger Dissoziation $c_1 = 0{,}1$ sein; da das Salz nur zu ca. 85% dissoziiert ist, ist $c_1 = 0{,}085$ und

$$c = \frac{(0{,}0000144)^2}{0{,}085}.$$

Ist die Silbernitratlösung 0,1 normal, so gilt für 25°, da die osmotischen Drucke den Konzentrationen ja proportional sind und das Silbernitrat zu ca. 82% dissoziiert ist,

$$E = 0{,}000198 \cdot 298 \cdot \log \frac{0{,}082 \cdot 0{,}085}{(0{,}000014)^2} = 0{,}444 \text{ Volt.}$$

Gemessen wurde von Goodwin in guter Übereinstimmung 0,45 Volt.

Als weiteres Beispiel für solche Ketten sei die Anordnung Silber/KNO_3-Lösung gesättigt mit Silberbromat/$KBrO_3$-Lösung gesättigt mit Silberbromat/Silber erwähnt[1]). Die Konzentration der Silberionen in der Salpeterlösung ist nahezu gleich der in reinem Wasser, da dieses Salz weder Ag^+ noch BrO^-_3 enthält und infolgedessen auf den Dissoziationszustand des Silberbromats geringen Einfluß hat. Die Konzentration der Silberionen in der Kaliumbromatlösung kann ganz wie vorhin aus der Löslichkeit des Silberbromats in reinem Wasser und der Konzentration der zugesetzten BrO^-_3 berechnet werden. Werden die so erhaltenen Werte in die Formel eingesetzt, so ergibt sich $E = 0{,}0612$ Volt für 0,1 n Kaliumbromatlösung und $= 0{,}0454$ für 0,05 n Kaliumbromatlösung. Gefunden wurde 0,0620 und 0,0471. Der Strom geht wiederum von der Lösung, die weniger Silberionen enthält, zu der, die daran reicher ist, also im vorliegenden Falle in der Kette selbst von $KBrO_3$ zu KNO_3.

Da für eine gesättigte Lösung von Chlorsilber das Produkt $[Ag^+] \cdot [Cl^-] = \text{konst.}$ ist, so kann man $[Ag^+]$ ersetzen durch $\frac{\text{konst.}}{[Cl^-]}$. Haben wir zwei Silberelektroden, die mit festem Chlorsilber in verschieden konzentrierter KCl-Lösung bedeckt sind, so können wir demnach die EK einer solchen Kette folgendermaßen ausdrücken:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag_1^+]}{[Ag_2^+]} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cl_2^-]}{[Cl_1^-]},$$

wo $[Ag_1^+]$ und $[Cl_1^-]$ die Konzentrationen in der einen KCl-Lösung, $[Ag_2^+]$ und $[Cl_2^-]$ die in der anderen bedeuten.

Aus letzterem Ausdruck ist unmittelbar ersichtlich, daß man diese sogenannten Elektroden zweiter Art auch dazu benutzen kann, um die Konzentrationen negativer Ionen in unbekannten Fällen zu ermitteln. Man nennt diese Elektroden deshalb auch umkehrbar in bezug auf das Anion.

---

[1]) Goodwin, Z. f. physik. Chem. **13**, 577. 1894.

Bei Ersatz von AgCl durch AgBr, AgJ, Ag_2CO_3 usw. lassen sich die Br^--, J^--, CO_3^{--}-Konzentrationen finden[1]). Statt Silber können auch andere Metalle gewählt werden, doch eignet sich Silber besonders gut für Messungen.

Die Konzentration positiver Ionen läßt sich übrigens ganz allgemein mit Hilfe von Elektroden dritter Art bestimmen. Man wird zu dieser Elektrode in den Fällen greifen, in denen Elektroden erster Art nicht oder nur schwer herstellbar sind, z. B. bei manchen wasserzersetzenden Metallen, und sie ist in neuester Zeit gerade zu Konzentrationsbestimmungen von Thalloionen benutzt worden[2]).

Die Elektroden dritter Art sind durch die Anwendung von zwei Bodenkörpern charakterisiert. In obigem Beispiel bestand jede der beiden Elektroden aus Quecksilber in Berührung mit der Lösung eines Thalliumsalzes, die mit Merkuro- und Thallojodid gesättigt war. Der einzelne Potentialsprung war in erster Linie abhängig von der Konzentration der Quecksilberionen. Deren Konzentration hing wiederum ab von der Konzentration der Jodionen, weil das Produkt der Quecksilber- und Jodionen bei Anwesenheit von festem Merkurojodid konstant war, und die Konzentration der Jodionen richtete sich schließlich nach der Konzentration der Thalloionen, da auch Thallojodid Bodenkörper war. Tatsächlich war also die Konzentration der Thalloionen ausschlaggebend, und die EK der Kette war demnach:

$$E = \frac{RT}{F} \frac{\ln [T_1^+]}{\ln [T_2^+]},$$

wenn $[T_1^+]$ und $[T_2^+]$ die Konzentrationen der Thalloionen in den Thalliumsalzlösungen bedeuten.

Bei Gebrauch derartiger Elektroden ist auf gewisse von Luther[3]) klar gestellte Umstände Rücksicht zu nehmen.

c) Konzentrationsketten sind weiterhin die, bei denen die eine Lösung ein komplexes Salz enthält.

Als Typus kann dienen: Silber/Silbernitratlösung/Cyankaliumlösung mit etwas Cyansilber versetzt/Silber. In der Cyansilber-Cyankaliumlösung bildet sich das komplexe Salz $KAg(CN)_2$, dessen Ionen K^+ und $Ag(CN)_2^-$ sind. Zu einem ganz geringen Teil ist jedoch das negative Ion seinerseits noch in Ag^+ und 2 CN^- gespalten, und die Konzentration dieser Silberionen kommt für die elektromotorische Kraft der Kette in Betracht. Von der

---

[1]) Spencer und Le Pla, Z. f. anorg. Chem. **65**, 10. 1909.
[2]) Spencer, Z. f. physik. Chem. **80**, 701. 1912. Siehe dazu Auerbach, Z. f. physik. Chem. **86**, 243. 1914.
[3]) Z. f. physik. Chem. **27**, 364. 1898.

Menge des zugesetzten Cyansilbers wird sie etwas abhängig sein. Es ist vorläufig nicht möglich, die elektromotorische Kraft solcher Ketten zu berechnen, da wir auf keinem anderen Wege die Konzentration der geringfügigen Ionenmenge in dem komplexen Salz erfahren können. Umgekehrt aber bietet uns die Bestimmung der elektromotorischen Kraft die Möglichkeit, letztere zu berechnen. Ein Gleiches gilt natürlich auch für die vorhin geschilderten Konzentrationsketten.

Führen wir diese Rechnung für die Kette Quecksilber/0,1 n Quecksilberoxydulnitrat/Quecksilbersulfid in Schwefelnatrium/Quecksilber aus[1]). Für E wurde gefunden bei 17° C 1,252 Volt. Danach ist:

$$1{,}252 = 0{,}000198 \cdot 290 \log \frac{p}{p_1},$$

wo p und p_1 die osmotischen Drucke der Quecksilberionen in der Nitratlösung und in der Schwefelnatriumlösung sind. Weiterhin ist:

$$\log \frac{p}{p_1} = 21{,}8;$$

und

$$\frac{p}{p_1} = 10^{21{,}8}.$$

Bei vorausgesetzter vollständiger Dissoziation sind in der 0,1 n Quecksilberoxydulnitratlösung 20 *g* Quecksilberionen im Liter oder 1 *mg* Ionen in 0,00005 Liter. Diese letzte Zahl multipliziert mit $10^{21{,}8}$ gibt die Anzahl von Litern, in denen 1 *mg* Ionen in der Sulfidlösung vorhanden sind.

In der Leitfähigkeitsmethode hatten wir schon früher ein Mittel gefunden, um die Löslichkeit schwerlöslicher Salze und damit die Ionenkonzentration zu berechnen. Hier haben wir eine noch weitaus empfindlichere Methode kennen gelernt; gerade für ganz niedrige Konzentrationen, wo uns alles sonst im Stich läßt, kommen ihre Vorzüge zur Geltung, da die elektromotorischen Kräfte um so höher steigen, je größer die Konzentrationsunterschiede werden. Doch werden wir, um uns vor Fehlern zu hüten, bei der Messung das beachten müssen, was auf Seite 169, in bezug auf die Kapazität der Meßinstrumente gesagt ist. In einigen Fällen, wo die Bestimmung nach beiden Methoden möglich war, hat sich eine befriedigende Übereinstimmung ergeben.

---

[1]) Behrend, Z. f. physik. Chem. **11**, 466. 1893. Siehe auch dieselbe Z. **15**, 495. 1894.

Diese Extrapolationen[1]) in Gebiete winziger Ionenkonzentrationen sind natürlich mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, die dadurch hervorgerufen wird, daß wir die für endliche Konzentrationen aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten auch auf jene entlegenen Gebiete übertragen. Solange man jedoch annimmt, daß die Konzentrationen der einzelnen Stoffe, bzw. Ionen durch das Massenwirkungsgesetz in bestimmter Beziehung und im Gleichgewicht miteinander stehen, macht es für die Potentialberechnung nichts aus, welches der wirklich an der Elektrode sich abspielende Vorgang ist, wie wir im Kapitel „Potentialbildung an den Elektroden" noch näher sehen werden. Mit diesem Vorbehalt können wir sagen, daß die gemessenen Potentiale den berechneten kleinen Ionenkonzentrationen entsprechen.

Auf eine wichtige Beziehung mag noch aufmerksam gemacht werden. Haben wir die drei Ketten: 1. Silber/0,1 n Silbernitrat/0,1 n Chlorkalium mit Chlorsilber/Silber; 2. Silber/0,1 n Silbernitrat/0,1 n Bromkalium mit Bromsilber/Silber; 3. Silber/0,1 n Silbernitrat/0,1 n Jodkalium mit Jodsilber/Silber, so steigt die elektromotorische Kraft von Kette 1 bis 3; denn Chlorsilber ist leichter löslich als Bromsilber und dieses leichter als Jodsilber; alle drei Salze sind auch in ihren gesättigten Lösungen praktisch völlig dissoziiert. Solche Ketten zeigen eine um so höhere Kraft, je schwerer löslich das Salz ist. Nehmen wir anstatt der schwer löslichen Salze Lösungen komplexer Salze, z. B. eine solche von Cyansilber in Cyankalium, so ist die Kraft solcher Ketten um so höher, je weniger Metallionen das Salz abspaltet. Ordnet man derartige Ketten in der Reihenfolge nach den elektromotorischen Kräften, anfangend mit dem niedrigsten Wert, so bekommt man zugleich die Reihenfolge der Löslichkeit bzw. Umsetzung: Jedes vorstehende Salz löst sich in der nachstehenden Lösung auf, bzw. setzt sich um. Dies ist in der Weise zu verstehen, daß sich z. B. Chlorsilber, in Bromkaliumlösung gebracht, zu Bromsilber, Bromsilber, in Jodkaliumlösung gebracht, in Jodsilber umsetzt. Cyansilber setzt sich in Natriumsulfidlösung um in Schwefelsilber, da eine Kette: Silber/0,1 n Silbernitrat/0,1 n Schwefelnatrium mit Schwefelsilber/Silber eine höhere EK besitzt als die entsprechende Cyankette. Umgekehrt löst sich Schwefelsilber in verdünntem Cyankalium nicht auf. Es läßt sich die Notwendigkeit dieses Vorganges leicht einsehen, wenn man berücksichtigt, daß, je schwerer löslich (oder je komplexer) ein Salz ist, einen desto kleineren Wert auch das Löslichkeitsprodukt der zugehörigen Ionen hat. Bringt

---

[1]) Siehe die Diskussion zwischen Haber, Bodländer, Abegg, Danneel, Z. f. Elektroch. **10**, 433, 604, 607, 609, 773, 1904.

man also zu einer Lösung von Chlorsilber ebensoviele Jodionen, als Chlorionen vorhanden sind (z. B. in Gestalt von Jodkalium), so ist das Produkt der Konzentrationen von Jod- und Silberionen zu groß, und es kann sich nur in der Weise verringern, daß Jodsilber ausfällt. Dies geschieht solange, bis es den zu einer gesättigten Jodsilberlösung gehörigen konstanten Wert zeigt. Nachstehend sei eine von Ostwald[1]) herrührende kleine Tabelle gegeben:

0,1 n	Silbernitrat gegen	Chlorsilber in 1 n Chlorkalium	0,51 V
0,1 „	„	„	1 n Ammoniak	0,54 „
0,1 „	„	„	Bromsilber in 1 n Bromkalium	0,64 „
0,1 „	„	„	1 n Natriumthiosulfat	0,84 „
0,1 „	„	„	Jodsilber in 1 n Jodkalium	0,91 „
0,1 „	„	„	Cyankalium	1,31 „
0,1 „	„	„	1 n Natriumsulfid	1,36 „

Zu Ammoniak, Natriumthiosulfat, Cyankalium waren einige Tropfen Silbernitratlösung gesetzt worden.

Man kann natürlich durch Änderung der Konzentrationen der den Silbersalzen zugesetzten Elektrolyte die Reihenfolge unter Umständen verschieben. Setzen wir z. B. dem Chlorsilber eine sehr konzentrierte Lösung von Chlorkalium zu, so kann die Konzentration der Silberionen einen kleineren Wert annehmen, als sie in einer mit Bromsilber versetzten verdünnten Bromkaliumlösung hat. In diesem Fall wird die erste Kette eine höhere elektromotorische Kraft zeigen als die zweite, und es wird auch nicht, wenn wenig Bromkalium zur ersten Lösung gesetzt wird, Bromsilber ausfallen, im Gegenteil Bromsilber wird sich auflösen. Ebenso wird sich Schwefelsilber in konzentrierter KCN-Lösung auflösen.

d) Schließlich sei seines eigenartigen Charakters wegen noch ein Fall besonders behandelt, der auch zu den unter a) angeführten Ketten gezählt werden kann. Ostwald machte zuerst auf ihn aufmerksam. Denken wir uns eine Wasserstoffelektrode, tauchend in Säurelösung, und eine andere, tauchend in Alkalilösung, und die beiden Lösungen miteinander verbunden, so haben wir eine Konzentrationskette in bezug auf Wasserstoffionen. Wir wissen schon von früher her (S. 121), daß das Wasser zum geringen Teil in H^+ und OH^- gespalten ist, demnach muß auch in der Alkalilösung eine gewisse Menge H^+ vorhanden sein. Die elektromotorische Kraft ist:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{c_1},$$

[1]) Ostwald, Lehrbuch der Allg. Chem. II, **1**, 882.

wenn c die Konzentration der H^+ in der Säurelösung und c_1 in der Alkalilösung darstellt. Die angewandten Säure- und Alkalilösungen seien 0,1 n; dann ist die Konzentration der H^+ in der Säurelösung mit Rücksicht auf die unvollständige Dissoziation = 0,0888 n bei 18°, und man kann c_1 aus der gemessenen elektromotorischen Kraft der Kette berechnen. An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten tritt in diesem Falle eine nicht unerhebliche Potentialdifferenz ein, die gebührend berücksichtigt werden muß, denn wir wollen allein die Summe der beiden an den Elektroden auftretenden Potentialdifferenzen kennen. Nach Anbringung dieser Korrektion ist bei 18° $E = 0{,}6951$ Volt[1]); also:

$$0{,}6951 = 0{,}0577 \log \frac{c}{c_1}$$

oder:

$$\frac{c}{c_1} = 10^{12{,}045} \text{ und } c_1 = c \cdot 10^{-12{,}045} = 0{,}0888 \cdot 10^{-12{,}045}.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz muß das Produkt der H^+ und OH^-, dividiert durch die Konzentration des nichtdissoziierten Wassers, stets konstant sein. Die Konzentration des nicht dissoziierten Wassers ist den Ionenmengen gegenüber stets so groß, daß sie als konstant betrachtet werden kann. Demnach hat auch das Ionenprodukt stets einen konstanten Wert. Die Konzentration der Wasserstoffionen in der Alkalilösung ist c_1, die der OH^- mit Rücksicht auf die unvollständige Dissoziation gleich 0,0892, demnach das Produkt gleich $0{,}0892 \cdot 0{,}0888 \cdot 10^{12{,}045} = 0{,}71 \cdot 10^{-14}$. Hieraus ist unmittelbar der Dissoziationsgrad des reinen Wassers zu finden. Das Produkt der Ionen in reinem Wasser muß denselben Wert haben, die Konzentrationen der H^+ und OH^- sind jedoch gleich. Bezeichnen wir diese mit C, so ist:

$$C^2 = 0{,}71 \cdot 10^{-14}, \text{ und } C = 0{,}84 \cdot 10^{-7}.$$

Reines Wasser ist danach $0{,}84 \cdot 10^{-7}$ normal in bezug auf die Wasserstoffionen oder die Hydroxylionen. Aus Kohlrauschs Leitfähigkeitsbestimmungen ergab sich $0{,}78 \cdot 10^{-7}$ (S. 121), eine sehr bemerkenswerte Übereinstimmung, deren Bedeutung noch dadurch erhöht wird, daß auch auf andere Weise — durch das Studium der Hydrolyse von Salzlösungen und der verseifenden Wirkung des Wassers — sehr nahe liegende Zahlen erhalten worden sind.

Statt Wasserstoffelektroden kann man auch Sauerstoff-, bzw. Luftelektroden anwenden; die Kette muß die gleiche elektro-

[1]) Lorenz und Böhi, Z. f. physik. Chem. **66**, 733. 1909.

motorische Kraft haben, weil das Konzentrationsverhältnis der H^+ in den beiden Lösungen gleich dem der OH^- ist, was aus der Konstanz des Produktes der Konzentrationen von OH^- und H^+ in den beiden Lösungen im Element folgt. Nur sind mit den Sauerstoffelektroden viel schwerer konstante Werte zu erzielen. Der Strom geht in beiden Fällen im Element von der Alkali- zur Säurelösung.

Betont mag auch hier wiederum werden, daß, abgesehen von der zwischen den beiden Flüssigkeiten auftretenden Potentialdifferenz, die elektromotorische Kraft der Kette nicht von dem negativen Ion der Säure oder vom positiven der Basis abhängt. Dagegen muß natürlich, wenn man Säuren von gleicher molarer Konzentration verwendet, der Dissoziationsgrad eine Rolle spielen. Die Kette Wasserstoff / Essigsäure / Kalilauge / Wasserstoff zeigt eine niedrigere elektromotorische Kraft als die Kette Wasserstoff / Salzsäure / Kalilauge / Wasserstoff. Die gering dissoziierte Essigsäure enthält viel weniger Wasserstoffionen als die stark dissoziierte Salzsäure, infolgedessen ist im letzteren Fall der Konzentrationsunterschied zwischen den H^+ der Säure- und der Basislösung größer und die elektromotorische Kraft demgemäß höher. Gleiches gilt für die Basen. Aus den bisher über diese Verhältnisse vorliegenden Messungen kann dies mit Sicherheit geschlossen werden.

Verwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren. Nach den in den letzten Kapiteln auseinandergesetzten Verhältnissen wird die interessante Verwendung des Elektrometers als Indikator bei den verschiedenartigsten Titrationen ohne weiteres verständlich sein. Nehmen wir beispielsweise die Kette Silber/0,1 *n* $AgNO_3$/0,1 *n* $AgNO_3$/Silber mit der EK Null und setzen zu einer der beiden Lösungen Chlorkalium, so bildet sich schwerlösliches Chlorsilber, wodurch die Ag^+-Konzentration vermindert wird und eine EK entsteht, die sich bei weiterem Zusatz von Chlorkalium vergrößert, und zwar zuerst langsam und dann immer schneller, bis schließlich ein Sprung eintritt, dem dann wieder ein langsameres Steigen folgt. Aus der Formel $E = 0{,}0577 \log \frac{p}{p_1}$, in der p und p_1 die beiden Ag^+-Konzentrationen sind, wird dies Verhalten klar. Geht p_1 bei gleichbleibendem p auf 0,01 seines ursprünglichen Wertes herab, so wird $E = 2 \cdot 0{,}0577$ Volt. Um dies zu erreichen, muß man zu 1000 *ccm* 0,1 *n* $AgNO_3$ (rund) 980 *ccm* 0,1 *n* KCl setzen, bei Annahme völliger Dissoziation in beiden Lösungen. Um den verminderten Wert p_1 wiederum auf 0,01 herabzusetzen, wodurch die gleiche Änderung von $2 \cdot 0{,}0577$ Volt hervorgebracht

wird, bedarf man jetzt nur noch des Zusatzes von 19,8 *ccm*, dann von 0,198 *ccm* 0,1 *n* KCl usw. Am meisten wird die Potentialdifferenz durch den Zusatz von KCl in dem Augenblick gesteigert, in welchem der letzte Rest des Silbernitrats verschwindet, oder besser gesagt, die Ag^+- und Cl^--Konzentrationen nahe gleich sind. Der Anstieg bei weiterem Zusatz von KCl erfolgt dann nur langsam in dem Maße, als nach dem Massenwirkungsgesetz die Ag^+-Konzentration durch Vermehrung von Cl^- zurückgedrängt wird. Den Sprung kann man, wenn die ursprüngliche Ag^+-Konzentration bekannt ist, zur Bestimmung der Halogene benutzen. Umgekehrt kann man auch Silberlösungen mit Chlorkalium titrieren[1]). Aus beistehender Kurve (Fig. 24) kann man ersehen, wie sich das Ende einer Titration gestaltet. Angewandt wurden 8,07 *ccm* $^1/_{10}$ *n* $AgNO_3$. Der Zusatz der letzten 0,05 *ccm* $^1/_{10}$ *n* KCl

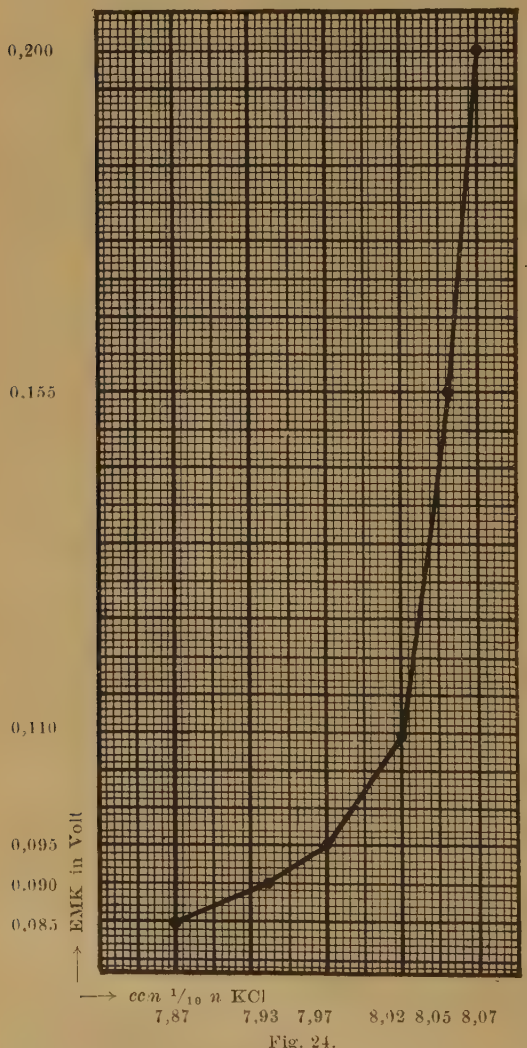


Fig. 24.

[1]) R. Behrend, Z. f. physik. Chem. **11**, 466. 1893. Pinkhof, Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 806.

bewirkte ein Ansteigen der EK um 90 Millivolt, während die vorletzten 0,05 *ccm* $^1/_{10}$ *n* KCl die EK nur um 15 Millivolt gesteigert hatten. Ein weiterer Zusatz von 0,05 *ccm* würde eine 15 Millivolt kaum erreichende Steigerung hervorgebracht haben. 8,05 *ccm* $^1/_{10}$ *n* KCl sind als verbraucht in Rechnung zu setzen.

Nimmt man als Vergleichselektrode eine passende AgCl-Elektrode, so wird die Spannung der Konzentrationskette gleich Null, sobald die Ausfällung des Ag^+ durch das zugesetzte Chlorkalium beendigt ist. Die Umkehrung der Stromrichtung zeigt dann scharf den Titrationsendpunkt an[1]).

Auch für Säure- und Alkalititrationen kann man mit Hilfe von zwei Wasserstoffelektroden dies Verfahren gebrauchen[2]).

3. Konzentrations-Doppelketten.

Außer den bisher erwähnten Arten von Flüssigkeitskonzentrationsketten kann man sich eine weitere durch Kombination zweier einfacher Ketten zu einer Doppelkette herstellen. Als Typus diene die Kalomelkette mit folgender Anordnung: Zink/Zinkchlorid (konz.)/Quecksilberchlorür/Quecksilber/Quecksilberchlorür/Zinkchlorid (verd.)/Zink. Das Quecksilberchlorür bedecke im Überschuß das metallische Quecksilber. Von der einfachen Konzentrationskette Zink/Zinkchlorid (konz.)/Zinkchlorid (verd.)/Zink unterscheidet sie sich dadurch, daß zwischen die beiden verschieden konzentrierten Zinksalzlösungen die Anordnung Quecksilberchlorür/Quecksilber/Quecksilberchlorür geschaltet ist; dadurch wird der Vorgang bei der Elektrolyse und auch die elektromotorische Kraft der Kette geändert. Bei der einfachen Konzentrationskette Zink/Zinkchlorid findet beim Durchgang von 2 *F* außer dem Auflösen und dem Niederschlagen des Zinks noch eine Wanderung der Zink- und der Chlorionen aus der einen Lösung in die andere statt. Bei der Kalomelkonzentrationskette ist diese Wanderung ausgeschlossen. Lassen wir bei ihr 2 *F* hindurchgehen, so lösen sich in der verdünnteren Lösung — der Strom geht stets so, daß sich Zink in der verdünnteren Lösung auflöst und in der konzentrierteren abscheidet — zwei Äquivalente Zink auf, und gleichzeitig scheiden sich zwei Äqui-

---

[1]) Treadwell sowie Treadwell und Weiss, Helv. chim. Akta **2,** 672 u. 680. 1919. Chem. Zentralbl. **1920,** II, 789 und 790.

[2]) W. Böttger, Z. f. physik. Chem. **24,** 253. 1897; weitere Anwendungen dieses Prinzips bringen Dutoit und von Weisse, J. de Chim. Phys. **9,** 578, 608, 630. 1911. Eine bequeme Tab. f. elektrom. Bestimmungen gibt Matula, Koll.-chem. Beih. **8,** 299. 1916. Treadwell und Weiss, Helv. chim. Akta **3,** 433. 1920. Chem. Zentralbl. **1920,** IV, 565.

valente Quecksilber aus. Quecksilberionen liefert uns ja das gelöste Quecksilberchlorür, und die ausgeschiedenen werden sofort ersetzt, indem sich frisches Quecksilberchlorür auflöst. In der konzentrierteren Lösung gehen umgekehrt zwei Äquivalente Quecksilber in Lösung, bzw. treten mit Cl^- zu festem Quecksilberchlorür zusammen, und zwei Äquivalente Zink werden ausgeschieden. Nun muß man beachten, daß, wenn in der verdünnteren Lösung zwei Äquivalente metallisches Quecksilber aus dem vorrätigen festen Quecksilberchlorür entstanden sind, sich gleichzeitig zwei Äquivalente Chlorionen gebildet haben, und wenn in der konzentrierteren Lösung zwei Äquivalente metallisches Quecksilber sich in festes Quecksilberchlorür umgewandelt haben, damit zwei Äquivalente Chlorionen verschwunden sind. Denken wir uns die Mengen der Lösungen so groß, daß die entstehenden Änderungen keine wesentliche Konzentrationsverschiebung herbeiführen, so ist in Summa folgendes geschehen: Zwei Äquivalente Zink und zwei Äquivalente Chlor, d. i. ein Mol Zinkchlorid, sind aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung übergeführt worden; die Menge des metallischen Quecksilbers und des gesamten festen Quecksilberchlorürs ist unverändert geblieben. Ist der osmotische Druck der Zinkionen in der konzentrierteren Lösung p, in der verdünnteren Lösung p_1, so ist der zugehörige osmotische Druck der Chlorionen $2\,p$ und $2\,p_1$. Die maximale osmotische Arbeit ist leicht zu berechnen, sie ist:

$$R\,T \ln \frac{p}{p_1} + 2\,R\,T \ln \frac{2\,p}{2\,p_1} = 3\,R\,T \ln \frac{p}{p_1}.$$

Die elektrische Energie ist gleich $2\,FE$; demnach:

$$E = \frac{3}{2} \frac{R\,T}{F} \ln \frac{p}{p_1}.$$

Allgemein ist:

$$E = \frac{k}{n_e} \cdot \frac{R\,T}{F} \ln \frac{p}{p_1},$$

wo k die Anzahl Ionen angibt, in die eine Molekel des Elektrolyten zerfällt, n_e die Anzahl von F, die nötig ist, um ein Mol des Elektrolyten aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung zu bringen. Durch Vergleich dieser Formel mit der auf Seite 206 gegebenen wird ohne weiteres klar, daß sich hier ein Weg zur Berechnung der Überführungszahl eines Elektrolyten ergibt[1]).

[1]) Ein Weg zur Berechnung von Überführungszahlen aus elektromotorischen Kräften in Lösungsmitteln, die mit Wasser beschränkt mischbar sind, ist von Riesenfeld angegeben: Drudes Ann. **8**, 600. 906. 1902; Z. f. physik. Chem. **68**, 459. 1910.

Aus der Formel ist ferner ersichtlich, daß nur $\frac{p}{p_1}$, k und n_e auf E von Einfluß sind. Es folgt demnach, wie von Ostwald angegeben und von Goodwin[1]) experimentell nachgewiesen worden ist:

1. Man kann das Quecksilber und Quecksilberchlorür der Kalomelkette durch Silber und Chlorsilber ersetzen, ohne daß sich die elektromotorische Kraft ändert.

2. Man kann statt Chlorzink ebensogut Bromzink oder Jodzink verwenden, wobei der Depolarisator[2]) ein schwer lösliches Bromid resp. Jodid sein muß, ohne daß sich die elektromotorische Kraft ändert.

3. Ersetzt man anderseits das Zink und Chlorzink durch Thallium und Chlorthallium, so muß die elektromotorische Kraft bedeutend größer werden.

4. Ersetzt man das Chlorzink durch Zinksulfat, wobei schwer lösliche Sulfate als Depolarisatoren zu verwenden sind, so muß die elektromotorische Kraft kleiner werden; ob man Quecksilberoxydulsulfat oder Bleisulfat als Depolarisator anwendet, ist gleichgültig.

Nachstehende Tabelle bestätigt diese Sätze, die Ketten sind der Kürze wegen mit dem löslichen Salz und dem Depolarisator bezeichnet.

I.

$ZnCl_2$ — HgCl-, und $ZnCl_2$ — AgCl-Ketten bei 25°.

Konzentration des $ZnCl_2$	Beob. elektrom. Kr. von $ZnCl_2$ — HgCl	Beob. elektrom. Kr. von $ZnCl_2$ — AgCl	Berechn. elektromot. Kr. in Volt
0,2 —0,02	0,0787	0,0767	0,0797
0,1 —0,01	0,0800	0,0780	0,0818
0,02—0,002	0,0843	0,0843	0,0844
0,01—0,001	0,0861	0,0847	0,0853

Angesichts der Versuchsfehler von 1 bis 2 Tausendstel Volt ist die Übereinstimmung sehr befriedigend.

II.

$ZnBr_2$ — HgBr-, und $ZnBr_2$ — Ag-Br-Ketten.

Konzentration des $ZnBr_2$	Beob. elektrom. Kr. von $ZnBr_2$ — HgBr	Beob. elektrom. Kr. von $ZnBr_2$ — AgBr	Berechn. elektromot. Kr. in Volt
0,2 —0,01	0,0793	0,0793	0,0797
0,1 —0,01	0,0808	0,0802	0,0818
0,02—0,002	0,0860	0,0852	0,0852
0,01—0,001	0,0863	0,0858	0,0853

[1]) Z. f. physik. Chem. **13**, 577. 1894.

[2]) Man nennt das schwer lösliche Salz Depolarisator, weil durch seine Gegenwart die Elektrode unpolarisierbar (für schwache Ströme) wird.

Bei Ersatz von Zink und Chorzink durch Kadmium und Chlorkadmium, wodurch ebenfalls keine Änderung der EK erfolgen sollte, konnten die richtigen Werte für die elektromotorische Kraft nicht berechnet werden, da die Konzentrationen der Kadmiumionen nicht mit Sicherheit (aus Leitfähigkeitsbestimmungen) festgestellt werden konnten; denn das Chlorkadmium dissoziiert nicht nur in Cd^{++} und $Cl^{-} + Cl^{-}$, wie die starke Änderung der Überführungszahl mit der Verdünnung zeigt (S. 79). Für die verdünnten Lösungen, wo nur die genannten Ionen zu berücksichtigen sind, stimmte übrigens die Rechnung mit dem Versuch.

III.

TlCl — HgCl-Ketten.

Konzentration des TlCl	Beobachtete elektrom. Kr.	Berechnete elektrom. Kr.
0,0161—0,00161	0,102	0,114
0,008 —0,0008	0,100	0,115
0,0161—0,008	0,0328	0,033

Die Versuchsfehler waren bei diesen Messungen größer als früher.

IV.

$ZnSO_4$ — $PbSO_4$-Ketten.

Konzentration des $ZnSO_4$	Beobachtete elektrom. Kr.	Berechnete elektrom. Kr.
0,2 —0,02	0,0427	0,0453
0,1 —0,01	0,0440	0,0471
0,02—0,002	0,0522	0,0500

V.

$ZnSO_4$ — Hg_2SO_4-Ketten.

Konzentration des $ZnSO_4$	Beobachtete elektrom. Kr.	Berechnete elektrom. Kr.
0,2—0,02	0,047—0,034	0,045
0,1—0,01	0,045—0,033	0,047

Die oben angegebene Formel:

$$E = \frac{k}{n_e} \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}$$

gilt nur, solange die Löslichkeit des Depolarisators nicht in Betracht kommt. Ersetzt man z. B. in der Kalomelkette das für

den vorliegenden Fall als unlöslich zu betrachtende Quecksilberchlorür durch das verhältnismäßig leicht lösliche Thalliumchlorür, so ist zu beachten, daß die Konzentrationen der Zinkionen und der Chlorionen in den beiden Lösungen nicht mehr in dem gleichen Verhältnis stehen. Denn zu den aus dem Zinkchlorid stammenden Chlorionen kommen noch die zum Thalliumchlorür gehörigen, und zwar werden nach dem Massenwirkungsgesetz, nach welchem das Produkt der Konzentrationen der Thallium- und Chlorionen in der gesättigten Lösung von Thalliumchlorür konstant sein muß, in der verdünnteren Lösung von Zinkchlorid mehr als in der konzentrierteren hinzukommen. Aus dieser Betrachtung ergibt sich unter Berücksichtigung der ersten Ableitung, wenn p, p_1 die osmotischen Drucke bzw. Konzentrationen der Zinkionen und p', p_1' die der Chlorionen vorstellen:

$$2\,F\,E = R\,T \ln \frac{p}{p_1} + 2\,R\,T \ln \frac{p'}{p_1'}$$

$$E = \frac{R\,T}{F}\left(\frac{1}{2} \ln \frac{p}{p_1} + \ln \frac{p'}{p_1'}\right). \qquad (1)$$

Allgemein ist:

$$n_e\,F\,E = k_K\,R\,T \ln \frac{p}{p_1} + k_A\,R\,T \ln \frac{p'}{p_1'},$$

wo k_K und k_A die Anzahl Kationen und Anionen bezeichnen, die eine Molekel des Elektrolyten liefert, und n_e die Anzahl F, die nötig sind, um ein Mol des Elektrolyten aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung zu bringen.

Auch mit Hilfe der elektrolytischen Lösungstensionen der beiden ins Spiel kommenden Metalle (in der Kalomelkette Zink und Quecksilber) lassen sich die elektromotorischen Kräfte dieser Ketten berechnen. Die elektromotorische Kraft setzt sich in diesem Fall aus den vier Potentialsprüngen an den Berührungsstellen von festem Metall und Flüssigkeit zusammen. Bedeuten P_{Zn}, P_{Hg} die Lösungstensionen von Zink und Quecksilber, p, p_1, p'', p_1'' die osmotischen Drucke der Zink- und Quecksilberionen in der konzentrierteren und in der verdünnteren Lösung, n_{Zn} und n_{Hg} die Wertigkeiten der Metalle, so ist, wenn man berücksichtigt, daß der Strom im Element von der verdünnteren zur konzentrierteren Lösung geht,

$$E = \frac{R\,T}{F}\left(\frac{1}{n_{Zn}} \ln \frac{P_{Zn}}{p_1} - \frac{1}{n_{Hg}} \ln \frac{P_{Hg}}{p_1''}\right.$$

$$\left. + \frac{1}{n_{Hg}} \ln \frac{P_{Hg}}{p''} - \frac{1}{n_{Zn}} \ln \frac{P_{Zn}}{p}\right)$$

oder gekürzt:

$$E = \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{n_{Zn}}\ln\frac{p}{p_1} + \frac{1}{n_{Hg}}\ln\frac{p_1''}{p''}\right) \qquad (2)$$

$$= \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{2}\ln\frac{p}{p_1} + \ln\frac{p_1''}{p''}\right).$$

Formel (1) und (2) führen zu identischen Resultaten trotz ihrer scheinbaren Verschiedenheit. In (1) bezeichnet $\frac{p'}{p_1'}$ das Konzentrationsverhältnis aller negativen Ionen der Lösungen, in (2) $\frac{p_1''}{p''}$ das Konzentrationsverhältnis der Kationen des Depolarisators. Nun ist zu berücksichtigen, daß wir es mit einer gesättigten Lösung des Depolarisators zu tun haben; demnach hat stets das Produkt der Konzentrationen der gesamten Anionen — die Anionen des eigentlichen Elektrolyts und des Depolarisators müssen ja stets gleichartig sein (z. B. Zinkchlorid, Quecksilberchlorür) — und der Kationen des Depolarisators einen konstanten Wert, und die einzelnen Konzentrationen stehen in ganz bestimmter Beziehung. Sind z. B. Kationen und Anionen gleichwertig, wie im angeführten Beispiel, so sind ihre beiden Konzentrationen in den Lösungen einander umgekehrt proportional; sind die Kationen einwertig, die Anionen zweiwertig, so sind die Konzentrationen der letzteren den Quadraten der Konzentrationen der ersteren umgekehrt proportional usw. So ergibt sich die Übereinstimmung beider Formeln.

Flüssigkeitsketten.

Schon bei Betrachtung der Konzentrationsketten ist darauf hingewiesen worden, daß mitunter an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten eine Potentialdifferenz auftritt. Diese Vermutung hegte man seit langer Zeit, doch konnte man zu keiner klaren Vorstellung über das Zustandekommen einer solchen gelangen. Dies gelang erst Nernst[1]) in seiner Entwicklung der Theorie der Flüssigkeitsketten.

Denken wir uns eine Lösung, z. B. von Chlorwasserstoffsäure, gegen eine verdünntere Lösung oder gegen reines Wasser geschaltet, so wird der Chlorwasserstoff in das Wasser hineindiffundieren. Nun sind die Wasserstoff- und die Chorionen selbständige Teilchen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit von Orten

[1]) Z. f. physik. Chem. **4**, 129. 1889.

höheren zu Orten niederen osmotischen Druckes bewegen. Da die Wasserstoffionen schneller wandern, so wird die vordere Diffusionsschicht bald aus Wasserstoffionen bestehen und, da diese Ionen positiv geladen sind, das Wasser, bzw. die verdünnte Lösung, positiv elektrisch werden, während die konzentriertere Lösung negative Ladung zeigt. Infolge der elektrostatischen Anziehung werden jedoch die positiven Wasserstoffionen in ihrem Lauf gehemmt, die negativen Chlorionen beschleunigt werden, und es wird sich ein Zustand herstellen, bei dem beide Ionen gleich schnell wandern. Die elektrostatische Anziehung und damit die Potentialdifferenz bleibt so lange bestehen, bis beide Lösungen homogen geworden sind. Die ungleiche Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist demnach die Ursache für das Auftreten einer Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschieden konzentrierter Lösungen.

Hat das negative Ion die größere Wanderungsgeschwindigkeit, so wird die verdünnte Lösung offenbar negativ elektrisch werden, so daß als allgemein gültig ausgesprochen werden kann: Die verdünnte Lösung zeigt die Elektrizität des schneller wandernden Ions an.

Aber nicht nur qualitativ können wir uns über die Entstehung einer Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten Rechenschaft geben, sondern sie in vielen Fällen auch quantitativ berechnen und die Richtigkeit der Rechnung an der Erfahrung prüfen. Hierzu nehmen wir zwei verschieden konzentrierte Lösungen eines aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Elektrolyten, die miteinander in Berührung sind. Die Überführungszahl des positiven Ions sei $1 - n$, die des negativen n. Leiten wir nun die Elektrizitätsmenge F von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung im Elektrolyten, so werden $1 - n$ positive Grammionen aus der konzentrierteren in die verdünntere und gleichzeitig n negative Grammionen aus der verdünnteren in die konzentriertere Lösung wandern. Ist p die Konzentration der positiven und der negativen Ionen in der konzentrierteren, p_1 die in der verdünnteren Lösung, so ist die maximale Arbeit, wenn wir uns diesen Vorgang auf osmotischem Wege vollzogen denken,

$$(1 - n)\, R\, T \ln \frac{p}{p_1} - n\, RT \ln \frac{p}{p_1} = (1 - 2n)\, R\, T \ln \frac{p}{p_1},$$

oder wenn wir (S. 64 und 73) $n = \frac{l_A}{l_K + l_A}$ setzen,

$$= \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} R\, T \ln \frac{p}{p_1}.$$

Somit ist:

$$E = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}. \qquad (1)$$

Ist l_K größer als l_A, so geht der Strom im Element selbst von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung; ist l_A größer als l_K, so geht er umgekehrt. Ist endlich $l_K = l_A$, so ist keine Potentialdifferenz und demnach auch kein Strom vorhanden.

Nernst hat Flüssigkeitsketten hergestellt, in denen nur die an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretenden Potentialdifferenzen zur Wirkung gelangen, und hat die beobachtete mit der nach der eben abgeleiteten Formel berechneten elektromotorischen Kraft verglichen. Folgende Anordnung war getroffen:

Quecksilber / Quecksilberchlorür / 0,1n Chlorkalium (I.) / 0,01n Chlorkalium (II.) / 0,01 n Chlorwasserstoffsäure (III.) / 0,1 n Chlorwasserstoffsäure (IV.) / 0,1 n Chlorkalium / Quecksilberchlorür / Quecksilber.

Da die beiden Enden symmetrisch sind, heben sich die dort auftretenden Potentialdifferenzen auf, und wir haben nur die vier an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten vorhandenen in Rechnung zu ziehen. Nun ist zu beachten, daß auch für die Flüssigkeitsketten, soweit unsere Erfahrung reicht, der Satz gilt, daß es nur auf das Verhältnis, nicht auf die absoluten Werte der osmotischen Drucke, bzw. der Konzentrationen ankommt. (Nernsts „Superpositionsprinzip", weil jedes System aus dem anderen durch n-fache Superposition entstanden gedacht werden kann.) Demnach ist die Potentialdifferenz bei II gleich und entgegengesetzt der bei IV. Es bleiben also nur die beiden Potentialdifferenzen bei I und III übrig, und diese sind nach obiger Formel berechenbar. Sind l'_K und l'_A die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kalium- und Chlorionen, l''_K und l''_A ($= l'_A$ in diesem Falle, da die negativen Ionen die gleichen sind) die Wanderungsgeschwindigkeiten der Wasserstoff- und der Chlorionen, sind ferner p und p_1 die osmotischen Drucke der Kalium- und Chlorionen in der konzentrierteren und verdünnteren Chlorkaliumlösung, p' und p'_1 die der Wasserstoff- und Chlorionen in den entsprechenden Chlorwasserstoffsäurelösungen, so ist die Summe der Potentialdifferenzen

$$E = \frac{l'_K - l'_A}{l'_K + l'_A} \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1} - \frac{l''_K - l''_A}{l''_K + l''_A} \frac{RT}{F} \ln \frac{p'}{p'_1},$$

und da

$$\frac{p}{p_1} = \frac{p'}{p'_1} : E = \left(\frac{l'_K - l'_A}{l'_K + l'_A} - \frac{l''_K - l''_A}{l''_K + l''_A} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}.$$

Beobachtet wurde $E = -0{,}0357$; das negative Vorzeichen ist zu setzen, weil der Strom die Kette in der Richtung von IV nach I durchfloß, und wir bei der Ableitung den Strom als positiv genommen haben, der in der Kette von der konzentrierteren zur verdünnteren Chlorkaliumlösung ging. Mit Berücksichtigung der unvollständigen Dissoziation berechnet sich ein um 4 bis 5% abweichender Wert.

Nach Gleichung (1) läßt sich nur die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschieden konzentrierter Lösungen eines und desselben binären Elektrolyten berechnen.

Haben wir es mit einem Elektrolyten zu tun, der ungleichwertige Ionen liefert, so gilt die Formel:

$$E = \frac{\frac{l_K}{n_e} - \frac{l_A}{n_e'}}{l_K + l_A} \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}, \qquad (2)$$

in der n_e die Wertigkeit des positiven und n_e' die des negativen Ions bedeutet.

Kommen zwei verschiedene einwertige binäre Elektrolyte zusammen, so wird die Rechnung schwierig. Nur für den Fall, daß die Gesamtkonzentrationen der einwertigen Ionen in den beiden Lösungen gleich sind, gelangt man zu folgendem einfachen Ausdruck:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{l'_K + l''_A}{l''_K + l'_A}, \qquad (3)$$

wo l'_K und l'_A zu den Ionen des einen, l''_K und l''_A zu denen des anderen Elektrolyten gehören. Die EK ist hier unabhängig von der Konzentration.

Eine gute Bestätigung der Gleichung für den Fall, daß die beiden Lösungen ein gemeinschaftliches Ion haben, konnten Lewis und Sargent in mehreren Beispielen geben[1]).

Für 1 n Salzsäure und 1 n Natronlauge, die an der Berührungsstelle 0,5 n Chlornatriumlösung erzeugen, hat Nernst 0,0654 Volt bei 18° berechnet; nach den neuen Zahlen für die Wanderungsgeschwindigkeiten der in Betracht kommenden Ionen dürfte der Wert indessen eine Verschiebung erleiden. Der positive Strom geht in der Lösung von der Säure zur Base.

Noch schwieriger gestaltet sich die Rechnung, wenn der eine Elektrolyt mehrwertige Ionen enthält. Sind sämtliche Ionen der beiden binären Elektrolyte mehr- und dabei gleichwertig, so gilt bei gleicher Ionenkonzentration:

[1]) J. Amer. Chem. Soc. **31**, 363. 1909.

$$E = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{l'_K + l''_A}{l''_K + l'_A}, \qquad (4)$$

worin n_e die Wertigkeit der Ionen bedeutet[1]).

Von Interesse ist eine von Cohen und Tombrock[2]) angegebene Methode, die ganz allgemein (bei genügender Verdünnung) die experimentelle Ermittlung der Potentialdifferenz zwischen zwei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten gestattet.

Der Elektrolyt sei Zinksulfat; die Konzentrationen der Ionen in den beiden Lösungen seien c und c_1. Wir stellen nun zwei Ketten her, die eine reversibel in bezug auf das Kation, die andere in bezug auf das Anion (S. 211):

Zink/Zinksulfatlösung c/Zinksulfatlösung c_1/Zink und Hg mit festem Hg_2SO_4/Zinksulfatlösung c/Zinksulfatlösung c_1/Hg mit festem Hg_2SO_4.

Dann ist die EK der ersten

$$E_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c}{c_1} + \pi,$$

die der zweiten

$$E_2 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_1}{c} + \pi,$$

wo π die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten bedeutet. Die Summierung ergibt $\frac{E_1 + E_2}{2} = \pi$.

Bei der Ableitung ist vorausgesetzt, daß das Verhältnis der Zinkionenkonzentrationen in der ersten Kette gleich dem Verhältnis der SO_4-Ionenkonzentrationen in der zweiten Kette ist, was bei Verwendung schwerlöslicher Salze wie Hg_2SO_4 meistens sehr nahe der Fall sein wird.

Durch einen Kunstgriff kann man übrigens bei beliebigen verdünnten Lösungen die in Rede stehende Potentialdifferenz praktisch zum Verschwinden bringen: Man braucht nur einen indifferenten Elektrolyten in genügender Menge zuzusetzen, dann übernimmt dieser so gut wie ganz die Stromleitung, und die vom Strom geleistete osmotische Arbeit wird nahezu Null. Allerdings wird eine Beeinflussung des Dissoziationsgrades durch den Zusatz nicht immer zu vermeiden sein.

---

[1]) Betrachtungen darüber findet man bei Henderson, Z. f. physik. Chem. **59**, 118. 1907 und **63**, 325. 1908; bei Cumming und bei Cumming und Gilchrist, Trans. Farad. Soc. **8**, 86. 1912; **9**, 174. 1913.

[2]) Z. f. Elektroch. **13**, 612. 1907; Z. f. physik. Chem. **60**, 706. 1907.

Ein anderer Kunstgriff, durch den die in Rede stehende Potentialdifferenz verringert, bzw. berechenbar gemacht wird, besteht in der Zwischenschaltung einer nicht zu verdünnten Chlorkaliumlösung. Die Wirkung hängt mit der nahezu gleichen Beweglichkeit der K^+ und Cl^- zusammen. Ist Chlorkalium nicht anwendbar, so leistet eine konzentrierte Lösung, die auf 86 Mole Kaliumnitrat 14 Mole Natriumnitrat enthält, die gleichen Dienste[1]).

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß für Flüssigkeitskombinationen im allgemeinen ein Spannungsgesetz, wie es von Volta für die Metalle aufgestellt ist, nicht besteht. Dies geht schon aus der Tatsache hervor, daß die auf Seite 226 angegebene und von Nernst gemessene Flüssigkeitskette einen Strom gibt. Ein nur aus Metallen bestehender Stromkreis liefert uns bei konstanter Temperatur niemals einen elektrischen Strom; ordnen wir dagegen obige Flüssigkeitskette unter Fortlassung von Quecksilber und Quecksilberchlorür kreisförmig an (siehe Fig. 25), so erhalten wir einen Strom von der früher berechneten Stärke. Bei passender Anordnung kann man seine Existenz durch Wirkung auf ein bewegliches Magnetsystem direkt nachweisen[2]). Der Strom dauert so lange, bis sich die verschiedenen Ionenkonzentrationen ausgeglichen haben.

Fig. 25.

Nur für verschieden konzentrierte und hintereinandergeschaltete Lösungen eines und desselben Elektrolyten gilt das Spannungsgesetz. Man kann sich davon überzeugen, indem man die an den verschiedenen Berührungsstellen auftretenden Potentialdifferenzen addiert. Man bekommt dann als Summe einen Wert, welcher dem gleich ist, den man beim unmittelbaren Zusammenbringen der ersten und letzten Lösung erhält. Die Zwischenglieder spielen in diesem Falle keine Rolle.

Bei der Besprechung der Konzentrationsketten haben wir die Verhältnisse meistens so gewählt, daß die an den Berührungsstellen auftretenden Potentialdifferenzen zu vernachlässigen sind. Unter diesen Umständen ist die elektromotorische Kraft, wenn ein Metall in zwei verschieden konzentrierte Lösungen seiner Salze taucht, wie wir früher gesehen haben:

$$E = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{p}{p_1},$$

---

[1]) Tower, Z. f. physik. Chem. **20,** 198. 1896; Sammet, Z. f. physik. Chem. **53,** 668. 1905. Bjerrum, Z. f. physik. Chem. **53,** 438. 1905 und Z. f. Elektroch. **17,** 389. 1911.

[2]) Dolezalek und Krüger, Z. f. Elektroch. **12,** 669. 1906.

wo die Buchstaben die gewöhnliche Bedeutung haben. Zu dieser Formel waren wir gelangt durch Summierung der an beiden Elektroden auftretenden Potentialunterschiede, also mit Benutzung des Begriffs des elektrolytischen Lösungsdrucks. Bei der Summierung hob sich dann der Lösungsdruck, der an den beiden gleichartigen Metallelektroden denselben Wert hat, heraus, und obiger Ausdruck blieb übrig.

Aber noch auf einem anderen Wege ohne Hilfe des Begriffs des Lösungsdrucks konnten wir zur Kenntnis von E gelangen. Ohne uns eine nähere Vorstellung von der Art, wie der elektrische Strom und eine Potentialdifferenz zustande kommen, zu machen, betrachteten wir nur den Zustand der zu untersuchenden Kombination vor und nach dem Hindurchgehen einer bestimmten Elektrizitätsmenge, berechneten die maximale Arbeit, die wir gewinnen konnten, wenn wir auf osmotischem Wege aus dem Anfangs- in den Endzustand übergingen, und setzten diese der elektrischen Energie gleich. Die auf beide Arten erhaltenen Werte von E stimmten ausnahmslos überein.

Wir wollen jetzt weiter die Probe machen, ob auch in dem Falle, daß an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine Potentialdifferenz auftritt, die beiden Betrachtungsweisen die gleichen Resultate liefern, und wählen hierzu die Konzentrationskette Zink/Zinkchlorid (konz.)/Zinkchlorid (verd.)/Zink.

1. Berechnung von E mit Hilfe des elektrolytischen Lösungsdrucks.

Die elektromotorische Kraft der Kette setzt sich aus drei Potentialsprüngen zusammen, den beiden an den Elektroden und dem an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten. Die Summe der beiden ersten ist:

$$E_{1,2} = \frac{R\,T}{2\,F} \ln \frac{p}{p_1}.$$

p ist der osmotische Druck der Zinkionen in der konzentrierteren, p_1 der in der verdünnteren Lösung. $2\,p$ und $2\,p_1$ sind die entsprechenden Drucke der Chlorionen.

Der dritte Potentialsprung berechnet sich nach Formel (2) auf Seite 227 und ist:

$$E_3 = \frac{\frac{l_K}{2} - \frac{l_A}{1}}{l_K + l_A} \frac{R\,T}{F} \ln \frac{p}{p_1},$$

wo l_K und l_A die Wanderungsgeschwindigkeiten der Zink- und Chlorionen vorstellen.

Die Summe ist:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1} \left(\frac{1}{2} - \frac{l_K - 2\,l_A}{2\,(l_K + l_A)} \right) = \frac{3\,l_A}{2\,(l_K + l_A)} \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}.$$

Führt man die Überführungszahlen ein, $n = \frac{l_A}{l_K + l_A}$ und $1 - n = \frac{l_K}{l_K + l_A}$, so ergibt sich:

$$E = \frac{3\,n}{2\,F}\, R\,T \ln \frac{p}{p_1}.$$

E_3 muß von $E_{1,2}$ abgezogen werden, da für den E_3 darstellenden Ausdruck die Rechnung so geführt ist, als ob der Strom von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung ginge, während bei $E_{1,2}$ der Strom von der verdünnteren zur konzentrierteren Lösung in der Kette selbst fließt.

2. Machen wir die Berechnung auf rein energetischem Wege, so verfahren wir dabei ganz analog den auf Seite 205 gegebenen Entwicklungen. Lassen wir $2\,F$ durch den Stromkreis gehen, so kommt zu der verdünnteren Lösung ein Grammion Zink hinzu, aus der konzentrierteren wird die gleiche Menge ausgeschieden. Außerdem wandert, wenn $1 - n$ die Überführungszahl der Zinkionen ist, die Menge $1 - n$ Grammionen aus der verdünnteren in die konzentriertere Lösung. Insgesamt ist die verdünntere Lösung um n Grammionen Zink reicher, die konzentriertere um ebensoviel ärmer geworden. Gleichzeitig ist aber auch die den n Grammionen Zink äquivalente Menge Chlorionen aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung gewandert. Wir können also sagen: Die Menge n Zinkionen und die äquivalente Menge Chlorionen sind aus der konzentrierteren Lösung in die verdünntere gelangt. Für die Zinkionen ist die maximale osmotische Arbeit:

$$n\,R\,T \ln \frac{p}{p_1},$$

für die äquivalente Menge Chlorionen, da auf ein Zinkion zwei Chlorionen kommen,

$$2\,n\,R\,T \ln \frac{p}{p_1},$$

zusammen:

$$3\,n\,R\,T \ln \frac{p}{p_1}.$$

Die elektrische Energie ist $2\,F\,E$, demnach:

$$E = \frac{3\,n}{2\,F}\, R\,T \ln \frac{p}{p_1},$$

in Übereinstimmung mit dem ersten Ausdruck.

Andererseits gewährt uns diese Übereinstimmung ein Mittel, zur Kenntnis der Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle von Flüssigkeiten zu gelangen. Man braucht nur die Summe der an beiden Elektroden auftretenden Potentialsprünge von der nach der rein energetischen Methode berechneten elektromotorischen Kraft der ganzen Kette abzuziehen, um den gewünschten Wert zu erhalten.

Für die energetische Berechnung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten bieten sich noch andere Wege dar als der benutzte osmotische; so ist zuerst von Helmholtz[1]) der der isothermen Destillation gewählt worden, der auch die elektromotorische Kraft von Ketten mit konzentrierten Lösungen zu berechnen gestattet. Es ist dazu die Kenntnis der Dampfdrucke der beiden verschieden konzentrierten Lösungen notwendig. Im allgemeinen wird man sich bei verdünnten Lösungen am besten des osmotischen Weges bedienen, weil die Kenntnis der osmotischen Drucke der Ionen bzw. der proportionalen Konzentrationen meistens leicht zu erlangen ist[2]).

Allgemeine Betrachtungen über Konzentrations- und Flüssigkeitsketten.

Bei vielen der bisher besprochenen Ketten stammt die gelieferte Energie nicht aus chemischer Energie, denn bei ihnen findet nur ein Übergang von einem höheren Druck zu einem niederen statt; tut dies ein (ideal) gasförmiger oder gelöster Stoff, so ändert sich sein Energieinhalt nicht. Aus der unveränderten inneren Energie kann also auch bei derartigen Elementen die geleistete Arbeit nicht stammen; sie stammt aus der Wärme der Umgebung. Diese galvanischen Elemente stellen uns demnach nur Maschinen vor, welche die Wärme der Umgebung in elektrische Energie umwandeln.

Nach der allgemein gültigen Helmholtzschen Formel, die wir natürlich auch auf Konzentrationsketten anwenden können, ist (siehe Seite 178):

$$F E - Q = F T \frac{d E}{d T};$$

nun ist in diesem Falle Q, die chemische Wärmetönung, Null, folglich ist:

---

[1]) Wied. Ann. **3**, 201. 1878; **14**, 62. 1881.

[2]) Über die EK, die an der Berührungsstelle zweier Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln auftreten, vergleiche Abel, Z. f. physik. Chem. **56**, 612. 1906, sowie den Abschnitt „Elektrische Grenzkräfte".

$$F E = F T \frac{d E}{d T}$$

oder

$$\frac{E}{T} = \frac{d E}{d T}\,; E = T \frac{d E}{d T}.$$

Durch Integration folgt:

$$\ln E = \ln T + k$$

oder

$$\frac{E}{T} = k'.$$

Die Änderung der elektromotorischen Kraft dieser Ketten mit der Temperatur wird dargestellt durch das Verhältnis der betreffenden elektromotorischen Kraft zu der zugehörigen absoluten Temperatur. Die elektromotorische Kraft dieser Kette ändert sich proportional der Temperatur; beim Gebrauch kühlt sich die Kette, da sie Wärme aus der Umgebung aufnehmen muß, natürlich ab.

Zu demselben Ergebnis können wir auch noch auf anderem Wege gelangen. Die elektromotorische Kraft einer der früher besprochenen Konzentrations- oder Flüssigkeitsketten ist allgemein:

$$E = x \cdot \frac{R T}{F} \ln \frac{p}{p_1}. \qquad (1)$$

woraus:

$$\frac{E}{T} = x \frac{R}{F} \ln \frac{p}{p_1}. \qquad (2)$$

Differenzieren wir nach T, so erhalten wir:

$$\frac{d E}{d T} = x \frac{R}{F} \ln \frac{p}{p_1}, \qquad (3)$$

wenn wir x und $\ln \frac{p}{p_1}$ für „ideale“ Lösungen als angenähert unabhängig von der Temperatur betrachten.

Durch Kombination mit (2) erhalten wir wiederum:

$$\frac{E}{T} = \frac{d E}{d T}.$$

Nun ist aber wohl zu beachten, daß die elektromotorischen Kräfte nur für den Fall streng richtig berechnet sind, wenn die Lösungen so verdünnt sind, daß die Gasgesetze gelten. Denn unter dieser Voraussetzung sind die maximalen Arbeiten berechnet worden. In Wirklichkeit arbeitet man oftmals mit Lösungen,

die beim Vermischen eine beträchtliche Wärmetönung ergeben, die also keineswegs mehr ideal sind. Das Q in der Helmholtzschen Formel ist demnach für diese Lösungen nicht Null, und es kann nicht mehr die Beziehung gelten:

$$\frac{E}{T} = \frac{dE}{dT}.$$

Sodann ist zu beachten, daß die Helmholtzsche Formel in obiger Gestalt nur gültig ist, wenn der durch die Bewegung einer bestimmten Elektrizitätsmenge bewirkte chemische Vorgang im Element keine Funktion der Temperatur ist, und dies ist für die meisten Konzentrationsketten bzw. Flüssigkeitsketten, da die Überführungszahl n und mitunter auch die Wertigkeit n_e Temperaturfunktionen sind, nicht der Fall. Aus diesem Grunde kann bei der zweiten Ableitung x nicht als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden. In Übereinstimmung mit diesen Erwägungen lehrt denn auch die Erfahrung, daß die elektromotorische Kraft dieser Ketten im allgemeinen sich keineswegs proportional der absoluten Temperatur ändert.

Von Interesse ist die Anwendung der Helmholtzschen Formel auf eine gewisse Art von Konzentrationsketten, bei denen Q nicht gleich Null ist. Gewöhnlich ist die EK einer Kette aus Q allein, wie schon oft betont, nicht berechenbar. Hier gibt es aber derartige Fälle; genauer gesagt: Der Wert $\left(\frac{dE}{dT}\right)$, den wir noch zur Ermittlung von E neben Q brauchen, ist bei manchen Konzentrationsketten mit Hilfe von Q direkt zu berechnen, wie van't Hoff, Cohen, und Bredig gezeigt haben[1]). Betrachten wir die Kette Quecksilber/Hg_2SO_4 (fest)/gesätt. Lösung von Glaubersalz/0,25 n Na_2SO_4/Hg_2SO_4 (fest)/Quecksilber, so wird offenbar die EK der Kette bei der Temperatur gleich Null, bei welcher die gesättigte Glaubersalzlösung auch 0,25 n wird. Dies findet bei —16,2° statt. Lassen wir bei —16,2° Strom durch die Kette gehen, so geht Glaubersalz in Lösung bzw. scheidet sich aus, und Q ist aus seiner Lösungs- und Verdünnungswärme leicht zu berechnen, und die Anwendung der Helmholtzschen Formel gibt: $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{t\,=\,-16{,}2^0} = -\frac{Q}{FT}$. Multipliziert man diesen Wert

[1]) Z. f. physik. Chem. **16,** 453. 1895. Auch hierbei müßte bei strenger Rechnung, worauf Nernst gelegentlich hingewiesen hat, wegen der Veränderlichkeit von n die abgeänderte Helmholtzsche Formel $\frac{F\delta E}{\delta T} - \frac{FE\delta n}{n\delta T} = \frac{FE-Q}{T}$ benutzt werden.

von $\frac{dE}{dT}$ mit 16,2, so erhält man einen vorläufigen Wert für E bei 0°. Mit Hilfe dieses Wertes und dem genauen Wert von Q bei 0° kann man dann $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{t=0^\circ}$ berechnen. Nimmt man jetzt das Mittel von $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{t=-16{,}2^\circ}$ und $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{t=0^\circ}$ und multipliziert dies mit 16,2, so erhält man einen genaueren Wert von E bei 0°, den man durch Wiederholung der Rechnung noch richtiger gestalten kann. Die direkt gemessenen Werte zeigten mit den so berechneten gute Übereinstimmung.

Gerade aus diesem Beispiel erhellt, daß es nicht sachgemäß ist, die Verdünnungs- oder Lösungswärme usw. ausschließlich als Quelle für die elektrische Energie hinzustellen, denn bei —16,2° ist z. B. die Lösungswärme des Glaubersalzes sehr groß, die freie, in diesem Falle die elektrische Energie, aber gleich Null. Letztere ist aus der Wärmetönung des bei der Betätigung sich abspielenden chemischen Prozesses gemäß der Helmholtzschen Formel eben nur mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten der EK berechenbar.

Auch die EK der Konzentrationskette Platinschwarz mit Wasserstoff/Basis/Säure/Platinschwarz mit Wasserstoff (S. 216) ist nicht unmittelbar aus der Neutralisationswärme allein zu finden; der chemische Vorgang bei der Betätigung der Kette ist der Zusammentritt von H^+ aus der 0,1 n HCl-Lösung mit OH^- aus der 0,1 n KOH-Lösung zu H_2O, und der freien Energie dieses Vorganges ist die EK proportional. Letztere kann entweder gemäß der Auffassung als Konzentrationskette oder nach der Helmholtzschen Formel bei Kenntnis der Neutralisationswärme und von $\frac{dE}{dT}$ berechnet werden.

Thermoketten. Spannungsgesetz. Voltaeffekt und lichtelektrische Empfindlichkeit.

Im Anschluß an die soeben behandelten Ketten sei mit einigen Worten der Thermoketten gedacht. Auch bei diesen wird Wärme in elektrische Energie verwandelt, jedoch geschieht die Umwandlung infolge des Vorhandenseins einer Temperaturdifferenz. Bei den Konzentrationsketten wird Wärme von konstanter Temperatur in elektrische Energie verwandelt, indem gleichzeitig Stoffe von höherer Konzentration auf niedere Konzentration übergehen. Man darf diese Tatsache nicht als eine Verletzung

des zweiten Hauptsatzes auffassen. Nach diesem darf nur bei einem Kreisprozeß keine Wärme bei konstanter Temperatur in Arbeit umgesetzt werden, bei einseitig verlaufenden Vorgängen kann dies sehr wohl geschehen.

Der Potentialsprung an einer Elektrode wird dargestellt durch den Ausdruck:

$$E = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P}{p},$$

er ist demnach abhängig von der absoluten Temperatur. Haben wir etwa die Anordnung Zink/Zinksulfat/Zink, so gibt diese bei konstanter Temperatur keine elektrische Energie, weil die beiden in Frage kommenden Potentialsprünge einander gleich und entgegengerichtet sind. Erwärmen wir die Berührungsstelle der einen Elektrode mit der Flüssigkeit, so ändert sich der zugehörige Potentialsprung, und es entsteht ein Strom. Da auch die an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretende Potentialdifferenz proportional der absoluten Temperatur ist, so ist sofort verständlich, daß nachstehende kreisförmige Anordnung ebenfalls einen Strom liefert:

Lösung von der Konzentration $C_1 T_1$
„ „ „ „ $C_2 T_2$
„ „ „ „ C_1.

Da jedoch der osmotische Druck, der Lösungsdruck und die Überführungszahlen Funktionen der Temperatur sind, so ist eine Berechnung der elektromotorischen Kraft einer solchen Thermokette ohne weiteres nicht möglich. Nähere Einzelheiten gibt die Originalarbeit von Nernst[1]), dem wir diese Theorie verdanken.

Eine andere Art von Thermoketten sind die von Seebeck entdeckten, bei denen nur Leiter erster Klasse im Stromkreise vorhanden sind:

Metall 1 — Metall 2 — Metall 1.
T_1 T_2

Bei dieser Gelegenheit sei folgendes Übersichtsschema der Thermoelektrizität in einem aus Metallen bestehenden Leiterkreis gegeben, das alle einschlägigen Verhältnisse klarlegt[2]).

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **4**, 169. 1889; siehe auch Podszus, Ann. d. Physik (4), **27**, 859. 1908.

[2]) Ann. d. Physik (4), **55**, 1. 1918; **62**, 185. 1920.

	Anzahl der im Leiterkreis vorhandenen Metalle (oder Stoffe)	
	1 (homogener Kreis)	2 (heterogener Kreis)
Unsymmetrische Temperaturverteilung ergibt elektr. Strom	Benedicks 1916	Seebeck 1821
Elektr. Strom ergibt unsymmetrische Temperaturverteilung	Thomson 1856	Peltier 1834

Die Seebeckschen Ketten haben insofern ein besonderes Interesse, als sie dazu benutzt worden sind, die zwischen zwei Metallen bestehende Potentialdifferenz numerisch festzustellen. Da es sich bei einer Thermokette nur um Umwandlung von Wärme der Umgebung in elektrische Energie handelt, so gilt nach Seite 233:

$$\frac{E}{T} = \frac{dE}{dT}; \quad E = T\frac{dE}{dT},$$

und zwar scheint diese Beziehung für die ganze Kette sowie auch für jeden einzelnen Potentialsprung gültig. Wir brauchen also nur die Änderung des an der Berührungsstelle zweier Metalle stattfindenden Potentialsprunges mit der Temperatur, d. i.

$$\frac{dE}{dT},$$

zu kennen, um E, d. h. den Potentialsprung zwischen den beiden Metallen bei der bekannten Temperatur T, berechnen zu können. Dieser Wert $\frac{dE}{dT}$ wird uns unmittelbar durch die elektromotorische Kraft einer Thermokette geliefert, die aus den beiden Metallen besteht und in der die eine Lötstelle die Temperatur T, die andere die Temperatur $T + dT$ hat; denn herrscht die konstante Temperatur T, so ist die gesamte elektromotorische Kraft Null, weil die beiden Potentialsprünge gleich und entgegengerichtet sind. Nur dadurch, daß sich der eine Potentialsprung mit wechselnder Temperatur ändert, bekommt die elektromotorische Kraft einen bestimmten Wert, nämlich den der Änderung des Potentialsprunges.

Die Rechnung ergibt für E sehr kleine Werte bei den verschiedensten Metallkombinationen, bei einigen in Maximo wenige Hundertstel Volt bei Zimmertemperatur. Auf letztere Metalle bzw. Metallegierungen ist bei der Herstellung von Thermosäulen

besonders zu achten. Eine verhältnismäßig hohe EK gibt übrigens, wie nebenbei bemerkt sei, die Kombination Schwefelkupfer-Kupfer, nämlich 0,2 bis 0,3 Volt, wenn die eine Kontaktstelle auf etwa 500° gebracht wird.

Man kann die Frage aufwerfen, ob es nicht wirtschaftlich aussichtsvoll ist, sich zur Erzeugung von elektrischer Energie an Stelle von Dampfmaschinen derartiger Thermosäulen zu bedienen. Denn der die Energie liefernde Vorgang, Wärmeübergang von höherer zu niedererer Tempatur, ist in beiden Fällen der gleiche. Der maximale Nutzeffekt läßt sich gemäß dem zweiten Hauptsatz in identischer Weise berechnen, und die Maschine sucht an Einfachkeit ihresgleichen und übertrifft die Dampfmaschine insbesondere auch darin, daß bei ihr eine größere Temperaturdifferenz erzeugt werden kann. In der Tat liegt die Möglichkeit eines solchen Ersatzes vor, wenn er auch zurzeit nicht vorhanden ist, namentlich infolge der zu teuren Konstruktion, der großen Wärmeverluste durch Leitung und des zu großen inneren Widerstandes der Elemente, der die Ausnutzung eines Teiles der erzeugten Energie in Form von Arbeit verhindert. Jedenfalls erscheint das Problem, Wärme vorteilhaft in elektrische Energie auf diesem Wege zu verwandeln, nicht aussichtslos[1]). Volkmann[2]) hat neuerdings Thermoelemente konstruiert, mit denen er Ströme bis 40 Ampere erzeugen konnte.

Das Ergebnis unserer vorher ausgeführten Rechnung steht mit der früheren Annahme, daß in den Ketten der Hauptsitz der EK an der Berührungsstelle von Elektrode und Flüssigkeit zu suchen sei, im besten Einklang. Insbesondere die Gültigkeit der Helmholtzschen Formel (Seite 178), in der Q die Wärmetönung der im Element sich abspielenden chemischen Reaktionen darstellt, wäre nicht zu erklären, wenn der Potentialsprung an der Berührungsstelle der beiden Metalle eine in Betracht kommende Rolle spielte. Die Ableitung selbst erscheint aber nicht, jedenfalls nicht für alle Fälle, zutreffend, wenn wir die experimentellen Messungen genauer ansehen; denn wir finden, daß E nicht durchweg, sondern nur bei einigen Metallkombinationen innerhalb beschränkter Temperaturgrenzen proportional der absoluten Temperatur ist.

Viele Paare zeigen sogenannte Umkehrpunkte, d. h. ihre EK nimmt mit steigender Temperaturdifferenz ab und wird dann Null, worauf Richtungswechsel des Stromes erfolgt. Es müssen also neben dem angenommenen Vorgang des Wärmeüberganges

[1]) Heil, Z. f. Elektroch., **9**, 91. 1903; Altenkirch, Physik. Z. **10**, 560. 1909.

[2]) Z. f. angew. Chemie 1915, III, 78. Ref.

von der heißen zur kalten Lötstelle noch andere Vorgänge, insbesondere andere Wärmeübergänge, bei zwischenliegenden Temperaturen stattfinden, die ebenfalls elektrische Energie liefern, und tatsächlich ist ja von Benedicks neuerdings nachgewiesen worden, daß auch zwischen zwei verschieden temperierten Stellen eines und desselben Metalles EK auftreten können. Immerhin ergibt sich kein Anhaltspunkt dafür, daß zwischen zwei sich unmittelbar berührenden Metallen eine beträchtliche Potentialdifferenz herrscht; dagegen ist das Vorhandensein geringer Potentialunterschiede entschieden wahrscheinlich gemacht worden.

Für diese kleinen, zwischen den Metallen bestehenden Potentialunterschiede muß das Spannungsgesetz gelten, d. h. eine nur aus Metallen bestehende Kette darf bei konstanter Temperatur keine elektrische Energie liefern. Dies erfordert der zweite Hauptsatz der Energetik. Denn wir würden sonst ohne eine Änderung des Systems beliebige Wärmemengen von konstanter Temperatur in Arbeit umsetzen können. Durch das Bestehen dieses Spannungsgesetzes wird jedoch nicht das von Volta aufgestellte erklärt; denn es handelt sich bei dem letzteren um viel größere Kräfte. Volta dachte sich ja die an der Berührungsstelle von Metall und Flüssigkeit auftretenden Potentialsprünge an die Berührungsstelle der Metalle verlegt. Um sein Gesetz zu bestätigen, müssen wir also nachweisen, daß es für die an der Berührungsstelle von Metallen und Flüssigkeiten auftretenden Potentialsprünge gilt.

Dies ist in der Tat der Fall; denn zwischen einem Elektrolyten und einem Metall besteht ein ganz bestimmter Potentialsprung, woraus unmittelbar folgt, daß, falls etwa Zink in Berührung mit einem Elektrolyten, der das Potential Null haben mag, das Potential 3 erhält, Kadmium 2, Kupfer 1, die Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Zink gleich der zwischen Kupfer und Kadmium + der zwischen Kadmium und Zink sein, das Spannungsgesetz also Geltung haben muß. Für galvanische Ketten mit verschiedenen Lösungen ist das Spannungsgesetz nur angenähert gültig. Die Anordnung Zink/Zinksulfat/Kupfersulfat/Kupfer sollte nach ihm die gleiche elektromotorische Kraft zeigen wie die Anordnung Zink/Zinksulfat/Kadmiumsulfat/Kadmium/Kadmiumsulfat / Kupfersulfat / Kupfer (Zink- und Kupfersulfat natürlich in beiden Fällen in ungeänderter Konzentration). Es ist dies jedoch nur ausnahmsweise streng der Fall; die meistens an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretenden Potentialdifferenzen machen das Gesetz zu einem nur angenähert gültigen. Daß bei reinen Flüssigkeitsketten nur in einem be-

stimmten Fall das Spannungsgesetz gilt, ist schon früher besprochen worden.

Wird die Spannung zwischen zwei Metallen oder, wie man auch sagt, der Voltaeffekt in leitend gemachter Luft gemessen, so erhält man nahe die gleichen Werte wie beim Eintauchen der Metalle in Wasser. Im ersten Falle kann sich nämlich zwischen Metall und seiner nur äußerst schwer entfernbaren dünnen Wasserhaut die gleiche Potentialdifferenz ausbilden wie im zweiten. Durch sorgfältiges Evakuieren und Trockenen gelingt es, die Wasserhaut soweit zu entfernen, daß der Voltaeffekt auf ganz kleine Werte von wenigen Tausendstel Volt herabgedrückt wird. In nicht zu trockenem Gase läuft die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle, d. h. ihre Fähigkeit, unter dem Einfluß des Lichtes Elektronen auszusenden, parallel der Voltapotentialdifferenz. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß die Wasserstoffbeladung der Metalle der Größe der Voltapotentialdifferenz parallel geht und die lichtelektrische Empfindlichkeit durch die Stärke der Wasserstoffbeladung bedingt wird[1]).

Photoketten.

Benutzen wir zwei gleiche in denselben Elektrolyten tauchende Elektroden und bilden aus ihnen unter Einschaltung eines Galvanometers einen Stromkreis, so zeigt letzteres häufig bei Belichtung lediglich der Berührungsfläche der einen Elektrode mit der Flüssigkeit einen Strom an (Becquereleffekt). Dabei können die Elektrode oder die Lösung oder auch beide lichtempfindlich sein. (Siehe auch Seite 150.) Wir wollen uns mit dem näher untersuchten Fall beschäftigen, bei dem eine Platinelektrode, die etwa als ein durchsichtiger Platinspiegel auf Glas hergestellt sei, in eine lichtempfindliche Halogensilber- oder Farbstofflösung tauche. Eine solche Elektrode ist im Dunkeln nicht umkehrbar und polarisierbar, sie gibt aber mit einer anderen umkehrbaren Elektrode eine gewisse EK, die mit genügender Genauigkeit reproduzierbar ist. Diese EK sei durch eine gleich große entgegengeschaltete gerade kompensiert, so daß durch die ganze Kombination kein Strom fließe. Belichten wir nun die Platinelektrode[2]), so erhalten wir eine erhöhte Potentialdifferenz an ihr, die, falls wir sie stets gerade kompensieren und ohne Verlust arbeiten,

---

[1]) Krüger, Z. f. Elektroch. **22**, 365. 1916.

[2]) Bei der Anordnung muß, wie es hier geschehen ist, darauf Rücksicht genommen werden, daß die wirksamen Strahlen häufig nur in geringe Schichtdicken eindringen, und es lediglich auf die an der Elektrode gelegene Schicht ankommt.

bis zu einem Endwert ansteigt, der nicht von der Lichtstärke, sondern nur von der Qualität des Lichtes abhängt. Allerdings muß bemerkt werden, daß dieser Endwert insofern noch etwas Hypothetisches hat, als er nicht experimentell erreicht, sondern nur durch Extrapolation erschlossen ist. Schließen wir den Stromkreis durch einen kleinen Widerstand, ohne zu kompensieren, so erhalten wir einen Strom, dessen Stärke der Lichtstärke (in manchen Fällen vielleicht auch ihrem Logarithmus) und der Beleuchtungsfläche proportional und innerhalb weiter Grenzen unabhängig von dem Widerstand des Stromkreises ist. Man kann sich dies folgendermaßen erklären. Durch die Wirkung des Lichtes wird eine positive Ladung der Elektrode (wenigstens in den angeführten Beispielen) erzeugt, die durch den geschlossenen Stromkreis, der wie ein Depolarisator wirkt, immer wieder entfernt werden kann, und es wird sich stets ein stationärer Zustand derart herstellen, daß ebensoviele Ladungen vom Strom fortgeführt, wie durch Lichtwirkung geliefert werden; da diese Anzahl proportional der Lichtstärke ist, so muß dieser auch die Stromstärke proportional sein. Der Widerstand des Stromkreises spielt dabei nur insofern eine Rolle, als die Potentialdifferenz an der Elektrode sich proportional dem Widerstand einstellt, wodurch eben gemäß dem Ohmschen Gesetz die Unabhängigkeit der Stromstärke vom Widerstand herauskommt. Dies geht aber nur bis zu einer bestimmten Grenze: Wird der Widerstand zu hoch, so kann die Potentialdifferenz nicht mehr nachkommen, weil die Lichtwirkung nur eine bestimmte Potentialdifferenz erzeugen kann. Die Stromstärke würde in diesem (experimentell noch nicht realisierten) Stadium unabhängig von der (nicht zu kleinen) Lichtstärke sein und proportional mit steigendem Widerstand sinken, um schließlich Null zu werden.

Neuerdings ist auch die umkehrbare Elektrode: Platin umspült von einer Urano-Uranylsulfatlösung, als lichtempfindlich erkannt worden; sie erhält unter dem Einfluß des Lichtes eine andere Potentialdifferenz, und zwar ladet sich in diesem Fall das Platin negativ.

Einen elektrischen Lichtakkumulator[1]) kann man mit Hilfe der Lichtreduktion von Merkurisalz durch Ferrosalz herstellen, da diese mit einer Arbeitsleistung des Lichtes verknüpft ist, und die entgegengesetzte Reaktion $Fe^{+++} + Hg^{+} \longrightarrow Fe^{++} + Hg^{++}$ im Dunkeln freiwillig verläuft. Man verfährt in der Weise, daß eine Mischung von Ferro- und Merkurichlorid dem wirksamen Lichte ausgesetzt und aus den gebildeten Produkten

[1]) Winther, Z. f. Elektroch. **18**, 138. 1912.

Ferri- und Merkurochlorid ein galvanisches Element derart hergestellt wird, daß an die eine unangreifbare Elektrode Ferrichlorid, an die andere Merkurochlorid gebracht wird. Das Element gibt die aufgespeicherte Lichtenergie in Form von elektrischer Energie wieder ab, und die an den Elektroden entstandenen Produkte Ferrochlorid bzw. Merkurichlorid können nach Vermischung von neuem durch Licht in Ferri- und Merkurochlorid verwandelt werden.

Auf Einzelheiten und speziell den „Mechanismus" der Lichtwirkung einzugehen, muß unterlassen werden, da die Ansichten darüber noch zu wenig geklärt sind, und jener in verschiedenen Fällen auch verschieden sein wird[1]).

Chemische Ketten.

Wir wollen von den bisher behandelten Ketten, bei denen die Elektroden stets von gleicher Natur waren, solche mit chemisch verschiedenen Elektroden, die „chemischen Ketten", unterscheiden, in denen chemische Energie in elektrische umgewandelt wird. Ein Typus für diese Art von Ketten ist das oft erwähnte Daniellelement: Zink/Zinksulfat/Kupfersulfat/Kupfer. Bei der Betätigung dieses Elementes geht Zink aus dem metallenen in den Ionen- und Kupfer aus dem Ionen- in den metallenen Zustand über. Bei diesem Vorgange findet, im Gegensatz zu den idealen Konzentrationsketten, eine Änderung der inneren Energie des Elementes statt, und diese Energiedifferenz kann als die Hauptquelle der entstehenden elektrischen Energie gelten. Statt positive Ionen an der einen Elektrode ein- und an der anderen austreten zu lassen, können wir auch negativen Ionen diese Rolle zuerteilen. Die Kette: platiniertes Platin umgeben von Sauerstoff/Kalilauge/Chlorkalium/platiniertes Platin umgeben von Chlor, läßt (je nach den Umständen kann der Strom auch umgekehrt gehen) in der Kalilauge Hydroxylionen entstehen und aus der Chlorkaliumlösung Chlorionen in elementares Chlor übergehen.

Schließlich können sich gleichzeitig an der einen Elektrode positive, an der anderen negative Ionen bilden. Die Kette: Zink/Zinksulfat/Chlorkalium/platiniertes Platin umgeben von Chlor, verwirklicht diesen letzteren Fall. Zu berücksichtigen ist bei all diesen Ketten neben den Potentialsprüngen an den beiden Elektroden die etwa an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten auftretende Potentialdifferenz.

---

[1]) Goldmann, Ann. d. Physik (4) **27,** 449. 1908; Z. f. Elektroch. **21,** 73. 1915; Baur, Z. f. physik. Chem. **72,** 323. 1910; Z. f. Elektroch. **25,** 102. 1919; Samsonow, Z. f. wiss. Photogr. **11,** 33. 1912; **18,** 141. 1918; Swenson, Diss. Upsala 1919, Die Naturwissenschaften **7,** 777. 1919; Staechelin, Z. f. physik. Chem. **94,** 542. 1920.

Die elektrische Energie können wir, wie früher erwähnt, vermittels der Helmholtzschen Formel aus der Wärmetönung des chemischen Vorganges und dem experimentell bestimmten Temperaturkoeffizienten der EK berechnen. Nun gibt es, wie die Formel lehrt, Elemente, in denen die Änderung, welche die innere oder chemische Energie erleidet, gerade gleich der gewonnenen elektrischen Energie ist. Wir können diese als Maschinen auffassen, die derart betrieben werden, daß die ganze hineingesteckte Energie in eine andere Energieart transformiert werden kann. Sodann gibt es Elemente, in denen nur ein Teil der chemischen Energie in elektrische umgesetzt wird; diese sind mit Maschinen von einer solchen Wirkungsweise zu vergleichen, daß nur ein Teil der hineingesteckten Energie in eine andere Energieart transformiert wird und der Rest als Wärme verloren geht. Schließlich kennen wir eine dritte Art von Elementen, die mehr elektrische Energie liefern, als der von der chemischen Energie der im Element sich abspielenden Vorgänge herrührende Betrag ausmacht. Diese Elemente stellen Maschinen vor, die neben der hineingesteckten Energie noch Wärme aus der Umgebung in Arbeit umwandeln. Denken wir uns bei dieser letzten Art den Arbeitsanteil, der aus der Wärme der Umgebung gewonnen wird, immer größer werdend, so kommen wir schließlich zu Ketten, bei denen ebenfalls wie bei den Konzentrationsketten die innere Energie ungeändert bleibt, und nur Wärme aus der Umgebung umgewandelt wird, und es würde einigermaßen fraglich sein, ob man solche Ketten noch als chemische bezeichnen wollte. Ein scharfer Unterschied zwischen chemischen und nichtchemischen Ketten existiert also in dieser Hinsicht, wie aus den Auseinandersetzungen ersichtlich ist, nicht; die Ketten gehen ineinander über. Doch empfiehlt es sich in formaler Hinsicht, diesen Unterschied zu machen.

Den Einfluß, den die Konzentrationsänderung des Elektrolyten in einer beliebigen chemischen Kette auf die EK ausübt, können wir aus unseren bei den Konzentrationsketten erworbenen Erfahrungen voraussagen. Bei der Betätigung des Daniellelementes treten Zinkionen in die Zinksulfatlösung ein, und Kupferionen werden aus der Kupfersulfatlösung ausgeschieden. Erhöhen wir die Konzentration der Zinkionen, so können neue offenbar schwerer in die Lösung treten: Die EK fällt; erhöhen wir dagegen die Konzentration der Kupferionen, so erleichtern wir ihre Ausscheidung: Die EK steigt; bei gleichmäßiger Konzentrationsänderung beider Lösungen bleibt die EK ungeändert, da sich die Wirkungen an den beiden Elektroden gerade kompensieren. Es gilt die allgemeine Regel, daß die EK eines

Elementes verkleinert wird, wenn an der Elektrode, die bei der Betätigung Ionen aussendet, die zugehörige Lösung konzentriert wird; daß sie hingegen erhöht wird durch Konzentrierung der Lösung an der Elektrode, auf der Ionen sich ausscheiden. Eine Kette Zink/Zinksulfat/Salzsäure/Chlor wird durch Verdünnen beider Lösungen ihre EK erhöhen.

Die Größe der Änderung des Potentialsprunges bzw. der gesamten EK läßt sich nach der für die Konzentrationskette gültigen Formel

$$E = \frac{R\,T}{n_e \mathbf{F}} \ln \frac{p}{p_1}$$

unmittelbar ausrechnen. Handelt es sich beispielsweise um einwertige Ionen, und wird die 1 n Ionenkonzentration an einer Elektrode durch 0,1 n ersetzt, so beträgt die Änderung der EK $= 0{,}0577$ bei $T = 18°$ (s. S. 207). Das Experiment hat diese Folgerungen in vielen Fällen glänzend bestätigt.

Die EK einer Kette stellt, wie schon öfters betont, die Summe von mindestens zwei Potentialsprüngen dar, nämlich der, welche an den Berührungsstellen der Elektroden mit der Flüssigkeit stattfinden. (Analog setzt sich der Temperaturkoeffizient der EK $\frac{d\,E}{d\,T}$ aus den Temperaturkoeffizienten der einzelnen Potentialsprünge zusammen.) Man hat nun schon lange nach Mitteln gesucht, um zur Kenntnis auch der einzelnen Teile zu gelangen, und wir wollen uns jetzt näher mit diesem Gegenstande befassen.

Bestimmung einzelner Potentialunterschiede. Elektrische Grenzkräfte.

Durch die experimentellen Arbeiten von Lippmann über den Zusammenhang der Oberflächenspannung von in Schwefelsäure befindlichem Quecksilber mit der an der Berührungsstelle von Quecksilber und Elektrolyt vorhandenen Potentialdifferenz schien die Grundlage zur Ermittelung der gesuchten Größe geschaffen. Lippmann sprach das Hauptergebnis seiner Arbeit in folgendem Satze aus: Die Oberflächenspannung an der Berührungsfläche von Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure ist eine stetige Funktion von der elektromotorischen Kraft der Polarisation an derselben Oberfläche.

Später hat v. Helmholtz unter Benutzung der Theorie der elektrischen Doppelschichten die Lippmannschen Ergebnisse dem Verständnis näher gebracht. Bringt man Quecksilber in

Berührung mit einer Flüssigkeit, z. B. verdünnter Schwefelsäure, so wird es positiv geladen. Der Grund kann darin gesucht werden, daß Quecksilberionen in dem benutzten Elektrolyten gebildet werden, da auch das reinste Quecksilber ein wenig Oxyd an seiner Oberfläche hat, das, in die Flüssigkeit gebracht, sofort Quecksilberionen liefert. Sodann sorgt auch der in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoff, wie Versuche von Warburg beweisen, für die Oxydierung, d. h. die Überführung des Quecksilbers in den Ionenzustand. Vermöge seines außerordentlich niedrigen Lösungsdruckes ladet sich aber das Quecksilber in einer auch nur wenig Ionen enthaltenden Lösung positiv.

Jedenfalls haben wir an der Berührungsfläche des Quecksilbers mit der Lösung eine bestimmte Potentialdifferenz, die von der Konzentration der in nächster Nähe befindlichen Quecksilberionen abhängt. Senden wir jetzt mit geringer EK einen schwachen Strom von einer Hilfselektrode durch die Lösung zum Quecksilber, so wird Quecksilber ausgeschieden, die Konzentration der Ionen verringert sich, da neue durch den Strom nur gemäß der Überführungszahl zugeführt werden, und der Potentialsprung ändert sich um den Betrag der primären EK, worauf natürlich Stromlosigkeit eintritt. Da sich die Ionenkonzentration verringert hat, hat auch die positive Ladung des Quecksilbers abgenommen, und die Oberflächenspannung sich vergrößert. Denn sowohl die positiven Elektrizitätsmengen, die sich auf der Quecksilberoberfläche befinden, wie auch die negativen im Elektrolyten stoßen einander ab und bewirken dadurch eine Dehnung der Oberfläche, d. h. sie wirken der Oberflächenspannung entgegen und kompensieren sie zum Teil. Wird ein Teil von ihnen fortgenommen, so kommt die Oberflächenspannung wieder mehr zur Geltung. Durch weitere Steigerung der primären EK können wir einen Zustand erreichen, bei dem die Doppelschicht verschwunden und die Oberfläche elektrisch neutral ist, und in diesem Zustand hat offenbar die Oberflächenspannung ihren Maximalwert erreicht. Die Potentialdifferenz des Quecksilbers gegenüber der Flüssigkeit ist jetzt Null, und die angewendete EK des polarisierenden Stromes gerade gleich und entgegengesetzt dem Einzelpotential der Hilfselektrode, das man also auf diesem Wege findet. Bei noch weiterer Steigerung ladet sich das Quecksilber negativ und bildet mit herantretenden positiven Ionen wiederum eine elektrische Doppelschicht von entgegengesetztem Charakter, die Oberflächenspannung muß infolge der gegenseitigen Abstoßung der auf der Oberfläche befindlichen Elektrizitätsmengen wieder abnehmen.

Diese Auseinandersetzung zeigt uns übrigens nebenbei, daß durch die zugeführte Elektrizitätsmenge nicht nur die Quecksilberionen-Konzentration durch Ausfällung oder Auflösung geändert wird, sondern auch die Ladung der Elektrode. Für letztere Elektrizitätsmenge gilt also das Faradaysche Gesetz nicht; sie ist, wie wir nach Seite 184 schließen können, infolge ihrer Kleinheit fast stets zu vernachlässigen.

Die experimentelle Ermittlung der Elektrokapillarkurve, die nach der Theorie in besonders einfachen Fällen die Gestalt einer Parabel haben soll, gestaltet sich nun im Prinzip einfach

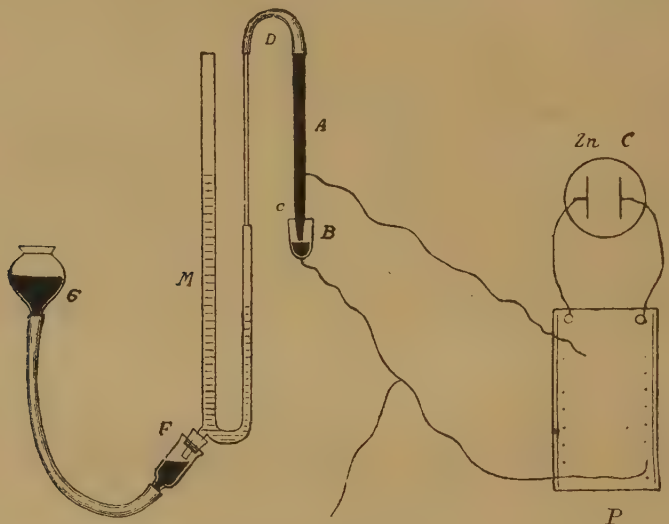


Fig. 26.

genug; auf die tatsächlich bei genauen Versuchen eintretenden Schwierigkeiten braucht hier nicht eingegangen zu werden. Man kann sich der in Fig. 26 gekennzeichneten Anordnung bedienen.

Die Kapillare *c*, sowie der größte Teil des Rohres *A*, das mit *c* durch ein Stück Gummischlauch verbunden ist, sind mit Quecksilber gefüllt. *c* taucht in das Gefäß *B*, das am Boden Quecksilber und darüber den Elektrolyt enthält; diese Quecksilbermasse mit großer Oberfläche stellt die Hilfselektrode vor. Die Beobachtung der Stellung des Quecksilbermeniskus in der Kapillare geschieht durch ein Mikroskop. Zur Ausübung des Druckes dient das Quecksilbergefäß *G*, das man nach Belieben heben und senken kann; es ist durch einen Schlauch mit dem Manometer *M* verbunden. Von letzterem führt ein gebogenes

Glasrohr *D* direkt zu *A*, die Verbindungen sind durch kurze Schlauchstücke hergestellt. Als Manometerflüssigkeit kann, um die Empfindlichkeit der Ablesung zu steigern, Paraffinöl benutzt werden. Dann schaltet man noch ein kleines Gefäß *F*, das unten Quecksilber, oben Paraffinöl enthält, zwischen Manometer und Schlauch. *P* ist eine Anordnung zur Einschaltung beliebiger Potentialdifferenzen.

Um den weiteren Vorgang zu verstehen, sei daran erinnert, daß, wenn man in ein mit Wasser gefülltes Gefäß eine Kapillarröhre taucht, das Niveau in dieser höher steht als in der Umgebung. Wasser ist eine Flüssigkeit, welche die Wandung benetzt. Bei Quecksilber, das dies nicht tut, steht der Meniskus in der Kapillare tiefer als in dem Gefäß, und bei einer Vergrößerung seiner Oberflächenspannung geht er noch tiefer herunter, d. h. er bewegt sich gegen den Druck der Quecksilbermasse. Denn nur auf diese Weise kann die Verkleinerung seiner Oberfläche, die eine Folge der vermehrten Oberflächenspannung ist, erfolgen.

Wird nun eine bestimmte Potentialdifferenz von der Elektrizitätsquelle entnommen, so wächst, wie vorher auseinandergesetzt, die Oberflächenspannung des Quecksilbers, und letzteres bewegt sich gegen den Druck, d. h. es beginnt bei dieser Anordnung in der Röhre zu steigen, und man muß vermittelst des Manometers einen bestimmten Druck ausüben, um den Meniskus an der früheren Stelle zu halten. Mit Vermehrung der Potentialdifferenz steigert sich auch der aufzuwendende Druck, und bei einer bestimmten Potentialdifferenz ist ein maximaler Druck zu verzeichnen, der bei weiterer Steigerung der ersten Größe wieder abnimmt. Die dem maximalen Drucke entsprechende Potentialdifferenz ist die Potentialdifferenz, welche die große Quecksilberoberfläche, die Hilfselektrode, freiwillig in dem Elektrolyten zeigt.

Um nicht schwankende Werte zu erhalten, muß man von vornherein dem Elektrolyten etwas Quecksilbersalz zusetzen. Dabei wird sich die Frage aufdrängen: Ja, wenn Quecksilberionen in genügender Anzahl vorhanden sind, bekommt man dann nicht eine unpolarisierbare Elektrode, d. h. eine solche, deren Potentialsprung bei der Elektrolyse (nahezu) konstant bleibt? Nun ist folgendes wohl zu beachten: Durch den Zusatz von etwas Quecksilberionen macht man die im Gefäße *B* befindliche Quecksilbermasse, die Hilfselektrode, allerdings zu einer sehr angenähert unpolarisierbaren Elektrode, die gegen den Elektrolyten infolgedessen auch beim Einschalten von Potentialdifferenzen den gleichen Potentialsprung behält. Die in der Kapillare befindliche

Metallmasse dagegen kommt wegen ihrer kleinen Oberfläche nur mit einem kleinen Teil des Elektrolyten in unmittelbare Berührung. Es können demnach bei einem Stromstoß nur sehr wenig Quecksilberionen aus dem Elektrolyten in die Quecksilberelektrode übertreten, neue können durch Diffusion in die an der Oberfläche gelegene Schicht — nur auf diese kommt es an — nur langsam nachdringen, und so hat man in diesem Falle angenähert eine „polarisierbare" Elektrode vor sich. Wie man sieht, spielen also die Größenverhältnisse der beiden Quecksilberoberflächen oder, besser gesagt, die Stromdichten eine ausschlaggebende Rolle. Gemessen wird weiterhin, wie schon bemerkt, tatsächlich der an der großen Quecksilberoberfläche stattfindende konstante Potentialsprung. Von vornherein, wenn man das in der Kapillare enthaltene Quecksilber mit dem unteren kurzschließt, nimmt ersteres freiwillig den gleichen Potentialsprung wie letzteres an, denn dieser Zustand ist für das Gleichgewicht, das der zuerst auftretende Strom herzustellen bestrebt ist, erforderlich. Besonders klar wird dies, wenn man statt des unteren reinen Quecksilbers ein unedleres Amalgam, z. B. Kupferamalgam, verwendet, und dem Elektrolyten etwas Kupfersalz zusetzt. Das Amalgam ist weniger positiv geladen, d. h. der Potentialsprung zwischen Metall und Flüssigkeit ist geringer. Das obere Quecksilber nimmt den gleichen Potentialsprung an, und wenn man nun fremde Potentialdifferenzen zuschaltet, bedarf man eines geringeren Wertes als bei reinem Quecksilber, um das Maximum der Oberflächenspannung zu erreichen.

Durch diese Methode sind wir in den Stand gesetzt, indem wir nach Möglichkeit durch passende Wahl der Elektrolyte die an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretende Potentialdifferenz vermeiden, oder sie eventuell nach Seite 225 bis 228 berechnen, die Werte für jeden einzelnen Potentialsprung Quecksilber/Elektrolyt und weiterhin unter Vernachlässigung der zwischen zwei Metallen bestehenden Potentialdifferenz überhaupt für jeden Potentialsprung Metall / Flüssigkeit zu ermitteln. Man bestimmt einfach die Potentialdifferenz, die Quecksilber z. B. in 1 n Chlorkaliumlösung, gesättigt mit Quecksilberchlorür, zeigt, — gefunden wurde 0,56 Volt mit positiver Ladung der Elektrode — und verbindet diese Anordnung mit der, deren Potentialsprung man wissen will. Ist dies etwa Silber in 1 n Silbernitratlösung, so bildet man die Kette Quecksilber / 1 n Chlorkalium gesättigt mit Quecksilberchlorür / 1 n Kaliumnitrat / 1 n Silbernitrat / Silber und mißt ihre elektromotorische Kraft. Bringt man bei diesem Wert die Potentialdifferenz von Quecksilber gegen Chlorkalium in Rechnung, so hat man die gesuchte Größe,

Erwähnenswert sind weiterhin die Versuche von Rothmund[1]) nach der Lippmannschen Methode; statt Quecksilber verwandte er unedle Amalgame, die schon in mäßiger Konzentration (von ca. 0,01% an) dieselben Potentialsprünge wie die reinen Metalle zeigen. So maß er z. B. Bleiamalgam in 1 n Schwefelsäure, die mit Bleisulfat gesättigt war, Kupferamalgam in 1 n Schwefelsäure, der pro Liter 0,01 Mol Kupfersulfat zugesetzt war, und setzte dann mit Hilfe der Elektrode Quecksilber/Quecksilberoxydulsulfat in 1 n Schwefelsäure, deren Wert er auch direkt bestimmte, Ketten zusammen, deren EK gemessen und mit der Summe der beiden Einzelpotentialsprünge verglichen wurde. Gefunden wurden folgende Werte:

Kupferamalgam/1 n H_2SO_4 + 0,01 Mol. $CuSO_4$ = 0,445 Volt
Quecksilber /1 n H_2SO_4 gesättigt an Hg_2SO_4 = 0,926 „
Bleiamalgam /1 n H_2SO_4 gesättigt an $PbSO_4$ = 0,008 „

Die Elektroden waren positiv, der Elektrolyt negativ geladen.

Danach müßte die EK der Kupfer / Quecksilberkette = 0,481 Volt und die der Blei/Quecksilberkette = 0,918 Volt sein. Gefunden wurde 0,458 und 0,923. In anderen Fällen war die Übereinstimmung weniger gut.

Man kann die Frage aufwerfen[2]), ob nicht die elektrolytische Lösungstension des Quecksilbers sich mit Änderung der Oberflächenspannung auch ändert; es könnte dadurch bewirkt werden, daß der Zustand der maximalen Oberflächenspannung nicht mit der Ladungsfreiheit zusammenfällt. Es erscheint aber kaum denkbar, daß durch diesen Umstand eine in Betracht kommende Abweichung hervorgerufen wird.

Noch eine zweite Methode gibt es, die zur Messung einzelner Potentialsprünge dienen kann. Das Prinzip derselben ist von Helmholtz klargestellt worden. Auf ihre Anwendbarkeit zu dem obengenannten Zwecke wurde zuerst von Ostwald hingewiesen[3]), und um ihre Ausbildung hat sich außer Ostwald vorzugsweise Paschen Verdienste erworben.

Läßt man eine isolierte Quecksilbermasse durch eine Spitze in beständigem Strom in einen Elektrolyten tropfen, so darf das Quecksilber nach Helmholtz gegen den Elektrolyten keine Potentialdifferenz zeigen; er äußert sich über diesen Vorgang folgendermaßen:

„Daraus schließe ich, daß, wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolierte Quecksilbermasse durch die tropfende

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **15**, 1. 1894.
[2]) J. Billiter, Z. f. physik. Chem. **48**, 513. 1904; **51**, 167. 1905.
[3]) Z. f. physik. Chem. **1**, 583. 1887.

Spitze mit einem Elektrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Elektrolyt kein verschiedenes Potential haben können. Denn hätten sie es — wäre z. B. das Quecksilber positiv —, so würde jeder fallende Tropfen eine Doppelschicht an seiner Oberfläche bilden, welche positive Elektrizität aus dem Quecksilber wegnähme und dessen positives Potential kleiner und kleiner machte, bis es dem der Flüssigkeit gleich wäre."

Daß beim Tropfen eine wenigstens teilweise Entladung des Quecksilbers erreicht wird, zeigte schon ein von A. König ausgeführter Versuch. Später ist dies auf anderem Wege bestätigt worden. Nebenstehende Figur 27 veranschaulicht den Königschen Versuch. Die Quecksilberkuppe *a*, die sich unter verdünnter Schwefelsäure befindet, ist durch einen Draht *c* mit dem aus einer Kapillarspitze in die Säure tropfenden Quecksilber leitend verbunden. In den Stromkreis ist ein Galvanometer *G* eingeschaltet. Dieses zeigt einen Ausschlag in dem Sinne, daß die positive Elektrizität mit dem abtropfenden Quecksilber mitgeführt wird, entsprechend den vorher gegebenen Auseinandersetzungen. Wird das Quecksilber durch das Abtropfen wirklich annähernd auf das gleiche Potential mit der Flüssigkeit gebracht, so muß auch die Quecksilberkuppe, die hier polarisierbar ist, das gleiche Potential bekommen und demnach, wenigstens nach der vorher besprochenen Theorie, die maximale Oberflächenspannung haben. Dies konnte durch Beobachtung vermittels eines Ophthalmometers festgestellt werden. Zum weiteren Beweise wurde irgendeine beliebig gerichtete schwache elektromotorische Kraft in den die Quecksilberkuppe mit dem Quecksilberstrahl verbindenden Draht eingeschaltet. Jedesmal sank die Oberflächenspannung, weil der Quecksilberkuppe dabei eine gewisse Potentialdifferenz gegen die Flüssigkeit erteilt wurde.

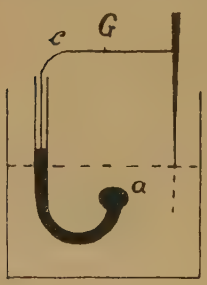


Fig. 27.

Vom Standpunkt der Nernstschen osmotischen Theorie werden wir von vornherein folgendes über solche Tropfelektroden aussagen können[1]). Lassen wir in einem Elektrolyten mit etwas Quecksilbersalz, z. B. Hg_2Cl_2, aus einer Röhre in feinem Strahl Quecksilber fließen, so werden sich Quecksilberionen auf der frischen Oberfläche niederschlagen. Dadurch wird jeder Tropfen positiv geladen und außerdem umgeben von den entsprechenden negativen Chlorionen. Unten angelangt, wird es von der vor-

[1]) Palmaer, Z. f. physik. Chem. **25**, 265. 1898; **28**, 257. 1899.

handenen konstanten Quecksilberoberfläche aufgenommen und gibt seine überschüssige positive Ladung in der Weise ab, daß er Hg_2^{++} wieder in die Lösung sendet, die mit den mitgeschleppten Cl^-, die bis dahin den äußeren Teil der Doppelschicht bildeten, wieder Kalomel geben. Das Resultat ist also eine Überführung von Salz von oben nach unten und die Bildung einer Konzentrationskette. Da unten die Lösung konzentrierter, oben verdünnter wird, so müssen wir erwarten, daß der Strom von oben durch die Lösung nach unten geht, was auch tatsächlich der Fall ist. Weiterhin können wir sagen, daß schließlich die Konzentration der Quecksilberionen oben so gering werden muß, vorausgesetzt, daß nicht Diffusion eingreift, daß der Potentialsprung oben Null wird. Dieser Zustand würde bei weiterem Tropfen bestehen bleiben, und es würde jetzt keine Überführung von Quecksilbersalz mehr stattfinden. Wir hätten dann unseren Zweck erreicht; mit einer in den Stromkreis eingeschalteten EK könnten wir den Potentialsprung der unteren Hg-Elektrode messen.

Tatsächlich verhindert aber die Diffusion das Eintreten des völligen Freiseins von Ladung, wodurch die Messungen unsicher und schwierig werden. Alle Fehler, die durch noch vorhandene Ladung entstehen, würden sich nach einem Vorschlag von Nernst vermeiden lassen, wenn man eine Flüssigkeit herstellte, deren Quecksilberionen-Konzentration gerade so klein ist, daß der Potentialsprung an einer Quecksilberoberfläche Null ist. Ein Mittel dazu bieten Cyankalium- und Schwefelwasserstofflösungen; man hat nämlich gefunden, daß in konzentrierten Cyankaliumlösungen der Strom umgekehrt, also vom ruhenden Quecksilber durch die Lösung zum tropfenden geht. Gibt man der Lösung eine derartige Konzentration, daß kein Strom beim Tropfen entsteht, so ist die gesuchte Nullelektrode vorhanden. Experimentelle Versuche von Palmaer[1]) haben die Richtigkeit dieses Schlusses bestätigt. Er kam bei Benutzung dieser so hergestellten Nullelektroden zu nahe demselben Wert (Unterschied einige Zentivolt) für den Einzelpotentialsprung Hg $^1/_{10}$ n KCl-Lösung, gesättigt mit Hg_2Cl_2, wie er mit Hilfe der kapillarelektrischen Methode gefunden war.

Zu ganz anderen Resultaten gelangte Billiter (l. c.) bei seinen Versuchen zur Feststellung der absoluten Potentialwerte.

---

[1]) Z. f. Elektroch. **9,** 754. 1903. Z. f. physik. Chem. **59,** 129. 1907; Palmaers Versuche bespricht Lewis, Z. f. physik. Chem. **73,** 146. 1910. Von weiterer Literatur sei noch erwähnt, Krüger, Theorie der Elektrokapill. und der Tropfelektr. Götting. Ges. d. Wiss. 1904. Heft 1; G. Meyer, Z. f. physik. Chem. **70,** 315. 1909; Krüger und Krumreich, Z. f. Elektroch. **19,** 617 und 622. 1913.

Er ging von der im Kapitel VI dieses Buches beschriebenen Erscheinung aus, nach welcher in einem stromdurchflossenen Elektrolyten suspendierte Metallteilchen sich je nach dem Charakter der Ladung zum positiven oder negativen Pol bewegen, so daß man aus dem Sinne der Bewegung auf den Sinn der Ladung schließen kann. Macht man weiter die Annahme, daß nur die Nernstsche Doppelschicht, die den Potentialsprung Metall/Metallion bedingt, hier in Frage kommt, so wird man erwarten können, daß der Umkehrpunkt der Bewegung mit dem Verschwinden der Doppelschicht zusammenfällt. Das betreffende Metall würde dann gegenüber einer solchen Lösung die Potentialdifferenz Null zeigen, und man wäre zu der gewünschten Nullelektrode gelangt.

Die Versuche wurden mit kolloidalem Platin, Silber und Quecksilber, sowie mit dünnen Metallstäbchen ausgeführt, die an ihrem oberen Ende an einem Quarzfaden pendelartig befestigt und am unteren zu einer kleinen Kugel zusammengeschmolzen waren. Die auf diese Weise erhaltenen Nullelektroden zeigten aber gegen die früheren eine Potentialdifferenz von rund $^3/_4$ Volt. Gleiche Ergebnisse wurden bei der Umkehrung der Versuche erhalten: Man ließ feines Metallpulver in eine mit Lösung beschickte Röhre fallen und variierte die Umstände so, daß kein Strom auftrat.

Zu dieser Methode ist folgendes zu sagen. Beim reinen Nernstschen Potentialsprung liegt die eine Belegung in der festen Phase, die andere wahrscheinlich in der an der Oberfläche anliegenden Wasserhaut, sodaß man annehmen kann, daß die Metallteilchen sich äußeren elektrischen Einflüssen gegenüber elektrisch neutral verhalten, indem beide Teile der Doppelschicht nur zusammen wandern können.

Wie erklärt sich nun aber das Auftreten eines Umkehrpunktes, der von Billiter gefunden worden ist, falls wir den ersten Nullpunkt als richtig anerkennen? Einfach durch das Auftreten eines Adsorptionspotentialsprunges[1]), den wir bei den elektrokinetischen Versuchen gefunden und von dem wir schon auf Seite 166 gesprochen haben. Derselbe kann an Leitern und Nichtleitern auftreten und liegt nicht wie der Nernstsche Potentialsprung mit der einen Belegung in der festen Phase, sondern in der an der Oberfläche anliegenden Wasserhaut, mit der andern allem Anschein nach in der beweglichen Wasserschicht; er erstreckt sich also tiefer in die Flüssigkeit hinein.

---

[1]) Freundlich und Mäkelt, Z. f. Elektroch. **15**, 165. 1909; Mäkelt, Dissertation. Leipzig 1910; Freundlich und Rona, Berichte der Pr. Ak. d. Wiss. 1920, 397. Physik. Ber. **1**, 1493. 1920.

Dieser Umkehrpunkt hat aber mit dem absoluten Nullpunkt gar nichts zu tun.

Werden nun diese elektrokinetischen Potentialsprünge nicht auch bei den beiden ersten Methoden, bei denen wir uns aller Voraussicht nach wirklich in der Nähe des absoluten Nullpotentials befinden, auftreten und störend wirken? Das muß bejaht werden, und es muß darin eine Erschwerung der genauen Bestimmung des Nullpotentials gesehen werden. Adsorptionserscheinungen dürften auch die Erklärung bilden für die Beeinflussung der Oberflächenspannung des Quecksilbers durch andere Ionen als Quecksilberionen und durch Nichtelektrolyte. Da aber die Adsorptionspotentialdifferenzen nach allem, was wir wissen, mehrere Hundertstel Volt (s. a. S. 110) nicht überschreiten, so können wir zurzeit wenigstens sagen, daß aller Wahrscheinlichkeit nach das absolute Nullpotential annähernd richtig bestimmt und der Potentialsprung einer Quecksilberelektrode, die in 1 n mit Hg_2Cl_2 gesättigte Chlorkaliumlösung taucht, in absoluter Zählung nahe 0,56 Volt (bei 0,1 n Chlorkaliumlösung 0,613 Volt) ist. Dieser Schluß hat durch neuere Messungen und Überlegungen von Krüger und Krumreich (l. c.) weitere Bestätigung gefunden; aus denselben geht nämlich hervor, daß bei löslichen Merkurosalzen, die wenig zur Komplexbildung neigen, die angedeutete Störung so gut wie ganz fehlt.

In diesem Zusammenhange seien einige allgemeine Bemerkungen über elektrische Grenzkräfte gemacht[1]).

In einem homogenen Lösungsmittel haben wir sie bei den Flüssigkeitsketten besprochen und gesehen, daß für sie die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen von größter Bedeutung sind. Ihr Betrag ist nicht groß, selten einige Hundertstel Volt; der Grund dafür ist bei den binären Konzentrationsketten durchsichtig, denn der osmotische Vorgang besteht dort stets im Transport des einen Ions aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung und des andern Ions aus der verdünnteren in die konzentriertere Lösung, so daß nur die Differenz dieser osmotischen Arbeiten zur Geltung kommt. Hätten wir z. B. aneinander grenzende Schichten von Natronlauge und Salzsäure gleicher

---

[1]) Über Membranpotentiale bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten siehe Donnan, Z. f. Elektroch. **17,** 572. 1911; Proc. Royal Soc. London **90,** 450. 1914.

Für die im September 1921 in Aussicht genommene Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Ges. ist als allgemeines Verhandlungsthema „Grenzflächenkräfte" in Aussicht genommen. Die zugehörigen Referate werden in der Z. f. Elektroch. erscheinen.

Normalität, und wären in den beiden Lösungen die Wanderungsgeschwindigkeiten der Natrium- und Chlorionen gleich Null, so würden sich die osmotischen Arbeiten beider Ionen bei Stromdurchgang addieren, und zwar würde die Arbeit beim Übergang eines OH^- gleich sein der beim Übergang eines H^+ wegen der Konstanz des Produktes $H^+ \cdot OH^-$ in wässerigen Lösungen. Die EK dieser Flüssigkeitskette würde, wie ohne weiteres ersichtlich, gleich sein der Summe der beiden Elektrodenpotentiale einer Kette, die aus zwei Wasserstoffelektroden besteht, von denen die eine in das Alkali, die andere in die Säure taucht. Oder mit anderen Worten, eine Wasserstoffkette mit den beiden Elektrolyten der oben bezeichneten Art gibt die EK Null.

Wenn wir nun zu heterogenen Systemen übergehen[1]), so haben wir für die Grenze Metall/Metallionenlösung soeben die Nernstsche Potentialdifferenz zu ermitteln gesucht und ferner angenommen, daß an dieser Grenze außerdem noch eine Adsorptionspotentialdifferenz sich überlagert. Ist die eine Phase kein Metall, so müssen wir ebenfalls annehmen, daß außer dieser letztgenannten Potentialdifferenz noch eine andere vorhanden ist, zu der wir aus dem Nernstschen Satz kommen, daß jedes Ion, ebenso wie jede Molekelart, einen bestimmten Teilungskoeffizienten besitzt. Da nun im allgemeinen die Teilungskoeffizienten der positiven und negativen Ionen voneinander verschieden sein werden, so wird sich eine elektrische Doppelschicht an der Grenze ausbilden müssen.

Nehmen wir den einfachen Fall der Berührung eines binären festen elektrolytisch leitenden Salzes mit seiner gesättigten wässerigen Lösung, und sind p_1 und p_2 die osmotischen Partialdrucke der beiden einwertigen Ionen in der Lösung, π_1 und π_2 im festen Zustand, ferner k_1 und k_2 die zugehörigen Teilungskoeffizienten, so finden wir die gesuchte Potentialdifferenz unmittelbar aus der maximalen Arbeit, die geleistet wird, wenn die Elektrizitätsmenge F aus der einen in die andere Phase transportiert wird.

Diese Arbeit ist $R\,T \ln \frac{k_1 \pi_1}{p_1}$, wenn der Transport von F durch das positive Ion, $R\,T \ln \frac{p_2}{k_2 \pi_2}$, falls er durch das negative

[1]) Nernst, Z. f. physik. Chem. **9**, 137. 1892; Haber, Ann. d. Physik (4), **26**, 927. 1908; Z. f. physik. Chem. **67**, 385. 1909; Baur und Kronmann, Z. f. physik. Chem. **92**, 81. 1916; Beutner, Z. f. Elektroch. **25**, 97. 1919; Borelius, Ann. d. Physik (4), **50**, 447. 1916.

Ion geschieht. Daraus folgt, da das Kontaktpotential nur einen einzigen Wert hat,

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1 \pi_1}{p_1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_2}{k_2 \pi_2}.$$

Setzt man $k_1 \pi_1$ bzw. $k_2 \pi_2$ gleich P_1 bzw. P_2, so erhält man einen Ausdruck, der dem Nernstschen für die Potentialdifferenz Metall/Metallion ganz analog ist. Wir können also auch hier anschaulich von einer elektrolytischen Lösungstension des positiven oder negativen Ions in der festen Phase sprechen. Wird P_1 bzw. P_2 gleich p_1 bzw. p_2, so wird E = Null. P_1 ist also definiert als derjenige osmotische Druck p_1, bei dem $E = 0$ ist.

Stellen wir uns nun die Kette

$$\underset{\text{I.}}{\text{Ag/AgCl fest}} / \underset{\text{II.}}{\text{AgCl gesättigte Lösung}} / \underset{\text{III.}}{\text{Ag}}$$

zusammen, so wissen wir, daß ihre EK gleich Null sein muß, da der Dampfdruck des Chlorsilbers über AgCl (fest) dem über AgCl in gesättigter Lösung gleich ist, demnach bei Stromdurchgang insgesamt keine Arbeit gewonnen werden kann. Daraus folgt weiter, daß die Summe der Potentialsprünge I + II = III, also

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{P'}{P_1'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{p_1}$$

sein muß, was nur möglich ist, wenn $\frac{P'}{P_1'} = \frac{P}{P_1}$. Die einfachste Annahme ist, daß die entsprechenden Lösungstensionen denselben Wert haben: $P' = P$ und $P_1' = P_1$. Solange diese Beziehung gilt, muß das Spannungsgesetz für solche Ketten erfüllt sein.

Das Spannungsgesetz gilt auch für Ketten von dem Typus

$$\underset{\text{I.}}{\text{Ag/AgCl (fest)}} / \underset{\text{II.}}{\text{Ag}_2\text{SO}_4 \text{ (fest)}} / \underset{\text{III.}}{\text{Ag}},$$

da deren EK ebenfalls gleich Null ist. Letzteres erkennen wir unmittelbar aus dem Umstand, daß bei Stromdurchgang weder die Menge von AgCl noch von Ag_2SO_4 geändert wird, sondern nur eine Ortsverschiebung stattfindet.

Daraus folgt wie vorhin, daß die Summe der Potentialsprünge I + II = III sein muß. Die beiden festen Salze sehen wir als praktisch unlöslich ineinander an.

Die soeben behandelten Ketten ähneln insofern der vorhin fingierten Wasserstoffkette, als die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Salze nach außen hin nicht zur Geltung

kommt. Will man sie zur Geltung bringen, so muß man besondere Kombinationen ersinnen, derart, daß die an den Elektroden auftretenden Potentialsprünge sich gerade aufheben, wie das in folgender Kette der Fall ist:

$$\underset{\text{I.}}{\text{Ag/AgCl(fest)}}\ \underset{\text{II.}}{\text{NaCl(fest)}}\ \underset{\text{III.}}{\text{Na}_2\text{SO}_4\text{(fest)/Ag}_2\text{SO}_4\text{(fest)}}\ \underset{\text{IV.}}{\text{/AgCl(fest)}}\ \underset{\text{V.}}{\text{/Ag.}}\ \underset{\text{VI.}}{}$$

I und VI heben sich heraus, und es bleiben nur die Potentialsprünge bei II, III, IV und V übrig. Deren Summe erhält man, wenn man sich überlegt, daß bei Stromdurchgang in dieser Kette folgende Reaktion eintritt:

$$2\,\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftarrows \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\,\text{NaCl},$$

und auf diese Reaktion, bei der nur feste Stoffe beteiligt sind, nach Seite 180 die Thomsonsche Regel anwendet. Aus der Wärmetönung der Reaktion = 25 000 cal folgt

$$E = \frac{25\,000 \cdot 4{,}184}{2 \cdot 96\,500} = 0{,}54 \text{ Volt},$$

während bei 250° 0,52 und bei 310° 0,525 Volt gefunden wurde. Wir haben also hiermit eine Kette realisiert, bei der der Sitz der erheblichen EK lediglich an den Berührungsstellen der Salze liegt.

Wählen wir an Stelle der festen Phasen nicht mischbare Lösungsmittel, in denen wir denselben Elektrolyten auflösen, und nehmen wir an, daß die Konzentrationen in den Grenzschichten ungeändert bleiben, so kommen wir zu prinzipiell denselben Verhältnissen. Nehmen wir zunächst gesättigte Lösungen, so muß die EK der Kette

$$\underset{\text{I.}}{\text{Ag/Lösungsmittel I gesätt. an AgCl/Lösungsmittel II gesätt. an}}\ \underset{\text{II.}}{}$$
$$\underset{\text{III.}}{\text{AgCl/Ag}}$$

gleich Null sein, da die Dampfdrucke des Chlorsilbers über beiden Lösungen gleich sind. Daraus aber folgt wieder I + II = III, und, wenn Lösungsmittel II Wasser ist, $R\,T \ln \frac{P'}{P_1'} + R\,T \ln \frac{P_1}{p_1} = R\,T \ln \frac{P}{p_1}$, also $\frac{P'}{P_1'} = \frac{P}{P_1}$, d. h. als die einfachste Annahme erscheint wiederum, daß die zum gleichen Stoffe gehörigen Lösungstensionen konstant bleiben. P und P' bedeuten, ähnlich wie vorhin, die Lösungstension des metallischen Silbers, P_1 und P_1' die der Silberionen in Lösungsmittel I.

Dasselbe Resultat folgt natürlich für jedes beliebige Lösungsmittel, und wir kommen zu dem Satz, daß wir den elektrolytischen

Lösungstensionen der Metalle unabhängig vom Lösungsmittel vielleicht stets denselben Wert zuschreiben können, wenn wir an Stelle der osmotischen Drucke ihre mit den Teilungskoeffizienten multiplizierten Werte einführen (s. S. 188). Betont sei noch, daß es sich hier stets um die osmotischen Drucke der freien Ionen handelt, nicht etwa der Komplexionen, die mit dem Lösungsmittel gebildet werden.

Zunächst haben wir es allerdings nur mit gesättigten Lösungen zu tun. Sehen wir uns aber die letzten Gleichungen näher an, so bemerken wir, daß es nicht auf die Absolutwerte von P_1, P_1' und p_1 ankommt. Daraus folgt, daß nicht nur bei gesättigten Lösungen, sondern bei beliebigen Konzentrationen die EK solcher Ketten Null und obiger Satz eventuell allgemein gültig sein wird.

Auch die EK nachstehender Kette

$$\underset{\text{I.}}{\mathrm{Hg/Hg_2Cl_2}}\ \text{von}\ c_1\ \text{in}\ \underset{\text{II.}}{L_1/\mathrm{Hg_2Cl_2}}\ \text{von}\ c_3\ \text{in}\ \underset{\text{III.}}{L_2/\mathrm{Hg_2Cl_2}}\ \text{von}\ c_2\ \text{in}\ \underset{\text{IV.}}{L_1/\mathrm{Hg}}$$

wird gleich Null, wenn an den Berührungsstellen II und III die Elektrolytkonzentrationen ungeändert bleiben. Dann heben sich wieder bei der Summierung der Potentialsprünge die Konzentrationen c_1, c_2 und c_3 heraus. Nehmen wir jedoch an, wie es Riesenfeld tat[1]), daß bei II und III Verteilungsgleichgewicht eingetreten ist, derart, daß in L_2 bei II sich die Konzentration c_4 des Elektrolyten eingestellt hat, die mit c_1 in L_1 im Verteilungsgleichgewicht steht, und in L_2 bei III c_5 im Gleichgewicht mit c_2 in L_1 steht, so müssen die Dampfdrucke des Elektrolyten in c_1 und c_4 sowie in c_2 und c_5 einander gleich sein. Wir können infolgedessen, ohne den Wert der EK der Kette zu ändern, die Elektroden aus Lösungsmittel I herausnehmen und sie in Lösungsmittel II in die Endkonzentrationen c_4 und c_5 tauchen. Es ergibt sich dann eine einfache Konzentrationskette, für die gilt (Seite 206);

$$E = 2\,n_2 \frac{RT}{F} \ln \frac{c_4}{c_5} = 2\,n_2 \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

da ja $c_1 = c_4\,k$ und $c_2 = c_5\,k$ ist. n_2 ist die Überführungszahl des Anions im Lösungsmittel L_2; ist es nicht einwertig, so muß noch die Wertigkeit in den Nenner kommen.

Diese soeben behandelten elektrischen Grenzkräfte, die aus den verschiedenen Teilungskoeffizienten der Anionen und Kationen resultieren, dürften bei den endosmotischen Versuchen und bei der Stromerzeugung durch suspendierte, nichtleitende Teilchen im allgemeinen nicht in Frage kommen, sondern nur die Ad-

[1]) Drudes Ann. **8**, 606. 1902.

sorptionspotentialdifferenzen. Es gelten für diesen Fall dieselben Überlegungen wie sie auf Seite 252 bezüglich der Nernstschen Doppelschicht an kleinen Metallteilchen gemacht sind. Immerhin muß hervorgehoben werden, daß diese Erwägungen nicht gesichert sind und die Annahme einer Adsorptionspotentialdifferenz zur Erklärung der bei den elektroendosmotischen und kataphoretischen Erscheinungen auftretenden Spannungen in mancher Hinsicht auf Schwierigkeiten stößt[1]).

Nach dieser Abschweifung kehren wir zu unserem absoluten Nullpunkt zurück. Da ihm, wie wir gesehen haben, noch eine gewisse Unsicherheit anhaftet, so nimmt man vielfach nach einem Vorschlag von Nernst eine Zählung der Einzelpotentiale in der Weise vor, daß man willkürlich die Potentialdifferenz einer Wasserstoffelektrode bei Atmosphärendruck, bespült von einer 1 n H^+-Konzentration, gleich Null setzt[2]). Dem absoluten Nullpunkt der Elektrodenpotentiale kommt, was zu betonen ist, bisher keine besondere Bedeutung zu; er hat nicht im entferntesten etwa die Bedeutung des absoluten Nullpunktes der Temperaturskala, denn der Lösungsdruck hat mit anderen physikalischen Eigenschaften noch in keine zahlenmäßige Beziehung gesetzt werden können. Es steht also von diesem Gesichtspunkte aus der Wahl einer willkürlichen Nullelektrode nichts entgegen. Speziell für die Wasserstoffelektrode als Nullelektrode spricht der Umstand, daß die Grenze zwischen wasserstoffentwickelnden Metallen und denen, die es nicht tun, scharf hervorgehoben wird; auf der einen Seite stehen die unedleren Metalle, auf der anderen Seite die, welche edler als Wasserstoff sind, immer unter der Voraussetzung, daß die Metalle in die zugehörige 1 n Lösung tauchen. Ferner gilt der Wasserstoff als Reduktionsmittel par excellence und scheidet auch in dieser Hinsicht die Elektroden in zwei Klassen.

Die Wasserstoffelektrode läßt sich mit einer für gewöhnliche Zwecke genügenden Konstanz leicht herstellen; man braucht nur an einer gut platinierten Platinelektrode in 2 n Schwefelsäure, die sehr nahe 1 n in bezug auf H^+ ist, ca. 15 Minuten lang einen mäßigen Wasserstoffstrom vorbeizuleiten, um bis auf 0,001 Volt das richtige Potential zu bekommen. Die Bestimmung der Einzelpotentiale und ihrer Vorzeichen gestaltet sich nun

---

[1]) v. Elissafoff, Z. f. physik. Chem. **79**, 385. 1912.

[2]) In bezug auf Bezeichnungsweise, Wahl der Einheiten, berechnete Werte usw. habe ich mich im allgemeinen an die Vorschläge der Potentialkommission der D. B. G. gehalten, die in Nr. 5 und Nr. 8 der Abhdlgn. der D. B. G. von Abegg, Auerbach, Luther, Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1911 und 1915, niedergelegt sind.

prinzipiell sehr einfach, wenn man von den etwa an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretenden Potentialdifferenzen absieht. Man kombiniert die zu untersuchende Elektrode mit der auf gleicher Temperatur befindlichen Normalwasserstoffelektrode und bestimmt nach bekannter Methode EK und Stromrichtung dieser Kette. Die EK gibt direkt die Größe des gesuchten Potentialsprunges Elektrode/Lösung, und der Wert erhält das + Zeichen, wenn die zugehörige Elektrode die positive Elektrode der Kette, das — Zeichen, wenn sie die negative Elektrode bildet. Zur Erleichterung des Verständnisses sei zunächst noch die Stromrichtung durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Ein Beispiel sei zur Erläuterung gegeben. Es sei gefunden worden, daß die EK der Kette Zink/2 n Zn^{++}-Lösung/1 n H^{+}-Lösung/Wasserstoffelektrode 0,770 Volt betrage, und der Strom von der Zinkelektrode durch die Lösung zur Wasserstoffelektrode gehe, die Zinkelektrode also den negativen Pol bilde; dann ist zu setzen (Einzelpotentiale wollen wir fortan mit dem Buchstaben ε bezeichnen): $\varepsilon_{Zn \longrightarrow Lösung} = -0{,}770$, oder $\varepsilon_{Lösung \longleftarrow Zn} = +0{,}770$; das Vorzeichen zeigt stets die Ladung des zuerst genannten Bestandteiles an, also bei der ersten Schreibweise die des Zinks, bei der zweiten die der Lösung. In dieser Weise lassen sich ohne weiteres alle gewünschten Einzelpotentiale bestimmen, und man kann dann andererseits durch Summierung je zweier Werte finden, welche EK eine aus den beiden betreffenden Elektroden zusammengesetzte Kette zeigen wird. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der bei einem Einzelpotential stehende Pfeil die Stromrichtung bei der Kombination mit der Wasserstoffelektrode anzeigt. Schreiben wir die beiden Einzelpotentiale, aus denen wir eine Kette zusammensetzen, hintereinander, und zwar genau in der Art, wie sie in der Kette kombiniert sind, z. B.

1) $\varepsilon_{Zn \longrightarrow Lösung} + \varepsilon_{Lösung \longrightarrow Cu} = \varepsilon_{Zn \longrightarrow Lösung \longrightarrow Cu}$
$-0{,}770 \qquad -0{,}329 \qquad -1{,}099$

oder: $\varepsilon_{Cu \longleftarrow Lösung} + \varepsilon_{Lösung \longleftarrow Zn} = \varepsilon_{Cu \longleftarrow Lösung \longleftarrow Zn}$
$+0{,}329 \qquad +0{,}770 \qquad +1{,}099$

2) $\varepsilon_{Zn \longrightarrow Lösung} + \varepsilon_{Lösung \longleftarrow Cd} = \varepsilon_{Zn \longrightarrow Cd}$
$-0{,}770 \qquad +0{,}420 \qquad -0{,}350$

oder: $\varepsilon_{Cd \longrightarrow Lösung} + \varepsilon_{Lösung \longleftarrow Zn} = \varepsilon_{Cd \longleftarrow Zn}$,
$-0{,}420 \qquad +0{,}770 \qquad +0{,}350$

so sehen wir, daß bei gleicher Pfeilrichtung die Werte der zu addierenden Einzelpotentialsprünge das gleiche Vorzeichen, bei ungleicher das entgegengesetzte haben. Im letzteren Fall be-

stimmt der größere Wert die Stromrichtung in der Kette. Ob wir aber schreiben:

$$\varepsilon_{Zn \rightarrow Cd} = -0{,}350 \text{ oder } \varepsilon_{Cd \leftarrow Zn} = +0{,}350,$$

kommt auf dasselbe hinaus; hier zeigt der Pfeil die Stromrichtung in der Kette an, d. h. von der einen Elektrode durch die Flüssigkeit zur anderen. Sie ist durch beide Ausdrucksweisen eindeutig dahin bestimmt, daß der Strom vom Zink, dem negativen Pol, durch die Flüssigkeit zum Kadmium, dem positiven Pol, geht.

Bei den negative Ionen liefernden Elektroden, wie Sauerstoff-, Chlor-, Brom- usw. Elektroden wird genau wie vorhin verfahren; der Potentialsprung $\varepsilon_{\text{Elektrode-Flüssigkeit}}$ erhält in diesen Fällen bei der Kombination mit der Wasserstoffelektrode das + Zeichen, wenn negative Ionen gebildet werden, das — Zeichen, wenn sie entladen werden. Durch diese im Prinzip von L u t h e r angegebene Bezeichnungsweise wird die Übersicht sehr erleichtert. Zu bemerken ist, daß in der Literatur früher vielfach eine andere Wahl der Vorzeichen üblich war; neuerdings wird die vorstehende stark bevorzugt.

Wir wollen weiter die einschränkende Bestimmung treffen, daß wir unter ε stets den Potentialsprung $\varepsilon_{\text{Elektrode-Elektrolyt}}$ verstehen, d. h. d a ß d a s V o r z e i c h e n v o n ε s t e t s d i e L a d u n g d e r E l e k t r o d e anzeigen soll. Dann ergibt, unter Vernachlässigung der Flüssigkeitspotentiale, die a l g e b r a i s c h e D i f f e r e n z v o n $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ die EK einer aus den beiden entsprechenden Einzelpotentialen zusammengesetzten Kette. Die Elektrode ε_1 bildet den negativen Pol der Kette, wenn ε_1 einen numerisch geringeren Wert als ε_2 hat und umgekehrt.

In der Praxis ist es nicht immer empfehlenswert, sich der Wasserstoffelektrode als Meßelektrode zu bedienen. Hat man es mit neutralen oder gar alkalischen Flüssigkeiten zu tun, so treten wegen der großen Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten erhebliche und schwer, bzw. gar nicht zu berechnende Diffusionspotentialdifferenzen auf. In solchen Fällen bietet die durch ihre hohe Konstanz und leichte Herstellbarkeit ausgezeichnete „Kalomelelektrode“ (Fig. 28) als Meßelektrode Vorteile[1]). Ihre Herstellung geschieht in folgender Weise[2]).

Man überschichtet in einem Präparatenglas von 8 *cm* Höhe und 2 *cm* Durchmesser reines Quecksilber mit einer Schicht

---

[1]) Siehe die Diskussion „Über die Zählung der Elektrodenpotentiale“, Z. f. Elektroch. **11**, 777 u. f. 1915.

[2]) Näheres siehe O s t w a l d - L u t h e r , Physik.-chem. Messungen, III. Aufl., S. 441. 1910.

von Quecksilberchlorür und 1 n bzw. 0,1 n Chlorkaliumlösung (Normal-, bzw. Dezinormalkalomelelektrode). Ein doppelt durchbohrter, bequem passender Gummistopfen verschließt das Gefäß. Durch die eine Bohrung geht in das Quecksilber hinein ein Glasrohr, in das unten zur Vermittelung der metallenen Leitung ein Platindraht eingeschmolzen ist; durch die andere Bohrung geht bis in die Flüssigkeit ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, an das sich außerhalb ein Gummischlauch und weiterhin ein kleines mehrfach gebogenes Glasröhrchen, beide mit 1 n bzw. 0,1 n normaler Chlorkaliumlösung gefüllt, schließen. Letzteres wird in die Flüssigkeit gehängt, deren Potential gegen eine Elektrode bestimmt werden soll, und die elektromotorische Kraft der so gebildeten Kette wird gemessen. Bildet Chlorkalium mit der anderen Flüssigkeit einen Niederschlag, wie z. B. mit Silbernitrat, so wird eine indifferente Lösung, etwa Kalium- oder Ammoniumnitrat, zwischengeschaltet. Die Wahl von Chlorkalium ist insofern zweckmäßig, als beide Ionen des Elektrolyten nahezu gleiche Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen und demnach das Auftreten von Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle der beiden Elektrolyte nicht begünstigen. Diese letztere Potentialdifferenz bildet vielfach, da sie sich nicht immer mit Sicherheit berechnen läßt, eine unangenehme Zugabe, wie schon hervorgehoben; speziell die an der Berührungsstelle von Chlorkalium- und einer neutralen Salzlösung auftretende ist aber meistens so klein, daß wir sie vernachlässigen können. Auch für andere Fälle kann man sie durch einen Kunstgriff leicht berechenbar machen oder zum Verschwinden bringen. (Seite 226 bis 229.)

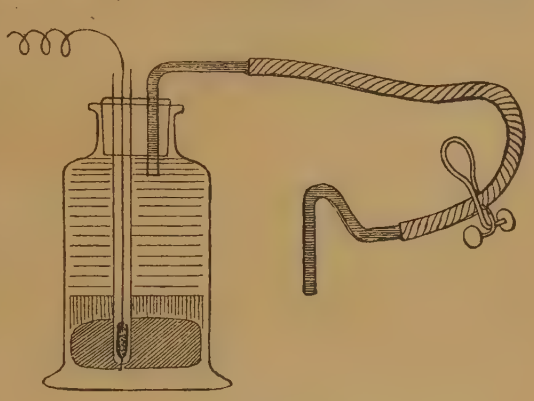


Fig. 28.

Es ist durchaus wünschenswert, den direkt gemessenen Wert anzugeben, damit man für etwaige spätere Umrechnungen stets die unverfälschten Werte zur Hand hat. Sind diese Werte gegen die Normalwasserstoff- oder die Kalomelelektrode gemessen

worden, so kann man sie als Einzelpotentiale auffassen, bezogen auf die Wasserstoff- oder die Kalomelelektrode als Nullelektrode; doch ist dann zu berücksichtigen, daß in diesen Einzelpotentialen noch die Flüssigkeitspotentiale stecken, die an der Berührungsstelle der beiden Lösungen entstehen.

Folgende Tabelle gibt die zurzeit sichersten Werte in Volt für die Einzelpotentiale ($= \varepsilon_{\text{Elektrode-Elektrolyt}}$), welche die Elektroden bei Zimmertemperatur gegenüber ihren Lösungen zeigen, die ein Grammformelgewicht der bezeichneten Stoffe im Liter enthalten, gleichgültig, ob es sich um Ionen oder neutrale Stoffe handelt. Eine Lösung, die z. B. ein Grammformelgewicht Hg^{++}_2 enthält, ist eine solche von 400 *g* Mercuroionen in einem Liter Lösung, während Hg^{++} und auch $2\,Hg^{++}$[1]) 200 *g* Mercuriionen in einem Liter Lösung bedeuten. Die in heterogener Phase am Elektrodenvorgange sich beteiligenden Stoffe sind (mit Ausnahme der Metalle) durch den Zusatz „fest", „flüssig", „gasförmig" gekennzeichnet, wobei der gasförmige Stoff stets den Partialdruck von einer Atmosphäre haben soll. Die Flüssigkeitspotentiale sind eliminiert. Man nennt diese Werte Normalpotentiale.

Über ihre Beziehung zum Periodischen System hat Palmaer[2]) Betrachtungen angestellt.

Bei den unter I verzeichneten Werten ist die Normalkalomelelektrode als Bezugselektrode genommen, wir werden derartige Werte stets mit ε_c, die Normalpotentiale mit ε_{0c} bezeichnen.

Für die unter II verzeichneten Werte ist die Normalwasserstoffelektrode Bezugselektrode, die entsprechenden Bezeichnungen sind ε_h, bzw. ε_{0h}.

Da die 1 n Kalomelelektrode gegen die normale Wasserstoffelektrode eine Potentialdifferenz von 0,286 Volt zeigt und der Strom bei dieser Kombination vom Wasserstoff durch die Lösung zum Quecksilber fließt, so gilt für die Kalomelelektrode, bezogen auf die Wasserstoffelektrode als Nullelektrode, $\varepsilon_{\text{Hg-Elektrolyt}} = +\,0{,}286$, oder für die Wasserstoffelektrode, bezogen auf die Kalomelelektrode als Nullelektrode, $\varepsilon_{\text{H-Elektrolyt}} = -\,0{,}286$, und wir erhalten für die Beziehung der beiden Reihen $\varepsilon_h = \varepsilon_c + 0{,}286$ Volt bei 18°. Für 0° ist der Wert 0,289, für 25° 0,285. Für die Dezinormalkalomelelektrode gilt der Wert 0,337 zwischen 0° und 30°[3]).

[1]) Die Molekularkoeffizienten vor der Formel kommen nicht in Betracht.

[2]) Nernst-Festschrift, S. 332. 1912.

[3]) Etwas andere Werte berechnen Lewis, Brighton und Sebastian, Chem. Zentrlbl. **1918**, I, 1116. Die Werte anderer Bezugselektroden gibt Auerbach, Z. f. Elektroch. **18**, 13. 1912.

Normalpotentiale ε_0.

	I	II		I	II
Li/Li^+	—3,30	—3,02	Co/Co^{++}	—0,57	—0,29
K/K^+	—3,20	—2,92	Co/Co^{+++}	+ 0,1	+ 0,4
Ba/Ba^{++}	—3,1	—2,8	Ni/Ni^{++}	—0,50	—0,22
Sr/Sr^{++}	—3,0	—2,7	Pb/Pb^{++}	—0,40	—0,12
Na/Na^{+}	—2,99	—2,71	Sn/Sn^{++}	—0,38	—0,10
Ca/Ca^{++}	—2,8	—2,5	$H_2/2\,H^+$	—0,28	—0,00
Mg/Mg^{++}	—1,83	—1,55	Sb/Sb^{+++}	—0,2	+ 0,1
Mn/Mn^{++}	—1,3	—1,0	Bi/Bi^{+++}	—0,1	+ 0,2
Zn/Zn^{++}	—1,04	—0,76	As/As^{+++}	—0,0	+ 0,3
Cr/Cr^{++}	—0,9	—0,6	Cu/Cu^{++}	+ 0,06	+ 0,34
Cr/Cr^{+++}	—0,8	—0,5	Cu/Cu^{+}	+ 0,24	+ 0,52
Fe/Fe^{++}	—0,71	—0,43	Ag/Ag^{+}	+ 0,52	+ 0,80
Fe/Fe^{+++}	—0,32	—0,04	$2\,Hg/Hg_2^{++}$	+ 0,52	+ 0,80
Cd/Cd^{++}	—0,68	—0,40	Hg/Hg^{++}	+ 0,58	+ 0,86
Tl/Tl^{+}	—0,61	—0,33	Au/Au^{+++}	+ 1,0	+ 1,3
Tl/Tl^{+++}	+ 0,44	+ 0,72	Au/Au^{+}	+ 1,2	+ 1,5[1])

	I	II
S_{fest}/S^{--}	—0,83	—0,55
J_{fest}/J^-	+ 0,26	+ 0,54
$Br_{fl.}/Br^-$	+ 0,80	+ 1,08
$Cl_{2\,gasf.}/2\,Cl^-$	+ 1,08	+ 1,36
$F_{2\,gasf.}/2\,F^-$	+ 1,6	+ 1,9.

Diese Reihe wird auch als Spannungsreihe bezeichnet. Ob sie die wahre Spannungsreihe darstellt, ist nicht sicher, da die Konzentrationen der „freien" Ionen in den Lösungen nicht bekannt sind. Von diesen wissen wir nur, daß sie wenigstens in vielen Fällen den Konzentrationen der mit dem Lösungsmittel gebildeten Komplexionen proportional sind.

Nach der Nernstschen Formel (s. S. 189) ist für eine Metallelektrode gemäß der vorhin festgestellten Bezeichnungsweise $\varepsilon_0 = -\frac{RT}{n_e F} \ln P$[2]), da ja p bei den vorliegenden Messungen $= 1$ gesetzt war. Ganz allgemein ist danach der Potentialsprung, den eine Elektrode gegenüber einer Lösung von der Ionenkonzentration c, bzw. dem osmotischen Druck p bei der Temperatur T zeigt:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{n_e F} \ln p, \text{ bzw. } \varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{n_e F} \ln p,$$

je nachdem die Elektrode positive oder negative Ionen liefert.

[1]) Bjerrum und Kirschner, Chem. Zentralbl. **1920**, I, 415.
[2]) Bei der Bildung negativer Ionen tritt das + Zeichen ein.

Folgende Werte für Zimmertemperatur und Atmosphärendruck dürften noch von Interesse sein:

	ε_c	ε_h		ε_c	ε_h
H/1 n OH^-	— 1,10	— 0,82	O/1 n OH^-	+ 0,13	+ 0,41
H/H_2O	— 0,69	— 0,41	O/H_2O	+ 0,54	+ 0,82
H/1 n H^+	— 0,28	± 0,00	O/1 n H^+	+ 0,95	+ 1,23

Nehmen wir für einen Augenblick die absoluten Potentialwerte, wie sie sich mit Hilfe der Oberflächenspannung und der Tropfelektrode ergeben haben, als richtig an, und beachten wir, daß sie aus Reihe I der Normalpotentiale durch Addition von + 0,56 erhalten werden, so können wir aus diesen Werten E' ohne weiteres P, die elektrolytischen Lösungsdrucke für die einzelnen Elemente, in Atmosphären berechnen: $\ln P = -E' \frac{n_e F}{R T} + \ln p$ ($p = 22{,}4$ Atmosphären). Führt man die Rechnung aus, so findet man für P Werte, die zwischen 10^{90} und 10^{-80} Atmosphären liegen, wobei allerdings nicht zu vergessen ist, daß die Formel unter Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze abgeleitet worden ist, die für die hohen Drucke natürlich nicht mehr zutrifft.

Eine große Anzahl von Ketten mit organischen Lösungsmitteln ist von Kahlenberg[1]) und anderen gemessen worden. Aus diesen in nicht wässerigen Lösungsmitteln vorgenommenen Messungen kann man zurzeit Zahlenwerte für die ε_0 nur in einigen Fällen angeben, da die Dissoziationsgrade vielfach unbekannt sind. Isgarischew[2]) hat eine methylalkoholische Bezugselektrode hergestellt, die mit der wässerigen Normalwasserstoffelektrode vergleichbar ist, und hat auch die Normalpotentiale einiger Metalle in methylalkoholischer Lösung bestimmt.

Unter Heranziehung der Löslichkeiten der entsprechenden Salze läßt sich eine Beziehung zwischen den verschiedenen ε_0 in verschiedenen Lösungsmitteln ableiten[3]).

Die Kette Ag/AgCl in gesättigter Lösung/Cl hat, unabhängig vom Lösungsmittel, stets die gleiche EK, da alle gesättigten Lösungen miteinander im Gleichgewicht stehen. Die EK ist:

---

[1]) J. Phys. Chem. **3,** 379. 1899.

[2]) Z. f. Elektroch. **18,** 568. 1912; **19,** 491. 1913. EK in Alkohol hat Newbery (J. Chem. Soc. London **107,** 1520. 1915) bestimmt.

[3]) Neustadt, Z. f. Elektroch. **16,** 866. 1910. S. auch S. 187 und den Abschnitt über elektrische Grenzkräfte.

$$E_{(25^0)} = \varepsilon_{0Ag} - \varepsilon_{0Cl} + \frac{RT}{F}(\ln[Ag^+] + \ln[Cl^-])$$

$$= \varepsilon_{0Ag} - \varepsilon_{0Cl} + \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl} = 1{,}178 \text{ Volt},$$

wo L_{AgCl} das Löslichkeitsprodukt von Chlorsilber bedeutet.

Der Wert 1,178 Volt ist durch Einsetzen des Löslichkeitsproduktes in wässeriger Lösung gewonnen; die Bestimmung des Löslichkeitsproduktes in irgendeinem anderen Lösungsmittel gestattet uns demnach die Berechnung des Wertes $\varepsilon_{0Ag} - \varepsilon_{0Cl}$ für dieses Lösungsmittel. Solche Gleichungen gelten für alle genügend schwer löslichen Salze, ev. unter Berücksichtigung der unvollkommenen Dissoziation; für die Kette Ag/AgBr in gesättigter Lösung/Br erhalten wir:

$$E'_{(25^0)} = \varepsilon_{0Ag} - \varepsilon_{0Br} + \frac{RT}{F} \ln L_{AgBr} = 1{,}023 \text{ Volt}.$$

Daraus folgt:

$$E - E' = \varepsilon_{0Br} - \varepsilon_{0Cl} + \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{AgCl}}{L_{AgBr}} = 0{,}155 \text{ Volt}.$$

Aus der Formel ist ersichtlich, daß die Differenzen der ε_0 beim Übergang von einem Lösungsmittel zu einem anderen einander gleich sein müssen und ihre Reihenfolge demgemäß in den verschiedenen Lösungsmitteln ungeändert bleibt, wenn das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte von Chlorsilber und Bromsilber unabhängig vom Lösungsmittel dasselbe bleibt. Die experimentelle Ermittelung der Löslichkeitsprodukte von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber in Methyl- und Äthylalkohol — in Wasser waren sie ja bekannt — ergab, daß in der Tat die berechneten Differenzen der ε_0 für Chlor, Brom und Jod in den drei Lösungsmitteln wenigstens angenähert konstant waren.

In ähnlicher Weise kann man die Rechnung auch für schwerlösliche Salze verschiedener Metalle mit dem gleichen Anion führen, und auch hier ergab die experimentelle Bestimmung der Löslichkeitsprodukte der betreffenden Salze in den genannten drei Lösungsmitteln, daß die Differenzen der ε_0 für Zn, Cd, Pb, Cu, Hg, Ag meistens unabhängig vom Lösungsmittel angenähert gleich waren. Aus nachstehenden Tabellen I und II sind die Zahlenwerte für die ε_0 zu ersehen, wenn die ε_0 für Jod und Silber in den drei Lösungsmitteln willkürlich = Null gesetzt werden.

Die Beziehung zwischen Tabelle I und II erhält man, wenn man berücksichtigt, daß, wie weiter festgestellt wurde, die Differenz der ε_0 für Silber und Jod in Wasser = 0,170 Volt, in Methyl-

alkohol = 0,277 Volt, in Äthylalkohol = 0,347 Volt ist. Diese Differenzen sind, wie man sieht, nicht unerheblich verschieden.

Tabelle I.

	Wasser	Methylalkohol	Äthylalkohol
J	0	0	0
Br	0,467	0,418	0,471
Cl	0,772	0,707	0,712

Tabelle II.

	Wasser	Methylalkohol	Äthylalkohol
Zn	— 1,55	— 1,54 bis — 1,55	— 1,43 bis — 1,44
Cd	— 1,20	— 1,196 bis — 1,20	— 1,14 bis — 1,16
Pb	— 0,90	— 0,97 bis — 0,98	— 0,93 bis — 0,98
Cu	— 0,45	— 0,43	— 0,55 bis — 0,57
Hg	— 0,03	— 0,03 bis — 0,05	— 0,00 bis — 0,01
Ag	0	0	0

Auf eine Schwierigkeit ist hinzuweisen: Die experimentell ermittelten Löslichkeitsprodukte stellen uns wegen der Verbindung, die Ion und Lösungsmittel aller Wahrscheinlichkeit nach miteinander eingehen, keineswegs die wirklichen Löslichkeitsprodukte der freien Ionenkonzentrationen dar. Daß wir nun trotz dieses Umstandes obige einfache Beziehung gefunden haben, deutet darauf hin, daß in den behandelten Fällen die experimentell bestimmten Löslichkeitsprodukte zu den wahren Löslichkeitsprodukten stets in dem gleichen Verhältnis stehen.

Da wir jetzt mit Einzelpotentialen zu tun haben, so sei noch bemerkt, daß die Helmholtzsche Formel $F E = Q - F T \frac{d E}{d T}$ sich nicht nur auf eine ganze Kette, sondern auf jede einzelne reversible Elektrode anwenden läßt; dies ist von Jahn für einige Metallelektroden experimentell erwiesen worden[1]). Q bedeutet dann die Wärmetönung der an dieser Stelle stattfindenden Reaktion, die sogenannte Ionisierungswärme[2]), und $\frac{d E}{d T}$ den Temperaturkoeffizienten des betreffenden Potentialsprunges.

[1]) Z. f. physik. Chem. **18**, 399. 1895.

[2]) Ostwald, Z. f. physik. Chem. **11**, 501. 1893; siehe auch Fajans, Verhandlg. d. D. Physik. Ges. **21**, 549 und 709. 1919; Born, Z. f. Physik **1**, 45. 1920. Nach der früheren Bezeichnung steckt darin die Hydratationswärme.

Wie sich die gesamte elektromotorische Kraft der Kette aus zwei oder mehreren einzelnen, voneinander unabhängigen Potentialsprüngen zusammensetzt, so ist auch der Temperaturkoeffizient die Summe dieser einzelnen Temperaturkoeffizienten.

$F\,T\,\frac{dE}{dT}$ nennt man die Helmholtzwärme oder auch die Peltierwärme; letzterer Ausdruck ist zuerst bei rein metallenen Kontakten angewendet worden; speziell bei diesen versteht man unter Peltiereffekt bei der Temperatur der Kontaktstelle die Wärmemenge, welche beim Durchgang der Elektrizitätsmenge Eins durch die Kontaktstelle erzeugt oder verschluckt wird (vgl. S. 237).

Spannungsreihe der Radioelemente; Isotope[1]). Für die radioaktiven Elemente hat sich neuerdings eine elektrochemische Spannungsreihe wenigstens insofern aufstellen lassen, als man die Reihenfolge der einzelnen Elemente mit einiger Wahrscheinlichkeit ermitteln konnte. Das Prinzip der angewandten Methode ist folgendes. Gibt man z. B. zu einer Lösung, die zwei zu vergleichende gleichwertige radioaktive Elemente in gleicher Ionenkonzentration enthält, etwas Kupfersulfat und steckt eine Kupferelektrode hinein, so scheiden sich an dieser Elektrode konstanten Potentialsprunges die beiden radioaktiven Metalle in solchen Konzentrationen ab, daß die zugehörigen Potentialsprünge gleich dem Potentialsprung Kupfer/Kupferion sind (siehe den Abschnitt: Potentialbildung an den Elektroden). Das Verhältnis der ausgeschiedenen Mengen der radioaktiven Elemente, deren Atomgewichte ja wenig verschieden sind, wird dann direkt die elektrochemische Reihenfolge der beiden Elemente erkennen lassen. Da die ins Spiel kommenden radioaktiven Mengen äußerst gering sind, so wird die Konstanz des Potentialsprunges Kupfer/Kupferion nicht gefährdet. Zu beachten ist, daß je elektropositiver (d. h. mehr nach der Seite der unedlen Metalle gelegen) der konstante Potentialsprung ist, desto mehr sich das Verhältnis der ausgeschiedenen Metallmengen der Eins nähert, und daß deswegen Fälle vorkommen, bei denen aus Lösungen, die das elektropositivere Element in größerer Konzentration als das elektronegativere enthalten, ersteres sogar in größerer Menge als letzteres auf der Elektrode niedergeschlagen wird.

Auf die geschilderte Weise haben sich die bisher untersuchten Radioelemente in zehn Gruppen bringen lassen, welche die nach-

---

[1]) von Hevesy, Physik. Z. **13,** 715. 1912; Z. f. Elektroch. **18,** 546. 1912; **19,** 291. 1913. Fajans, Physik. Z. **14,** 131, 1913; von Hevesy und Paneth, Physik. Z. **16,** 45. 1915; Wien. Monatsh. f. Chem. **36,** 45 und 795. 1915.

stehende Tabelle enthält. Zwischen den Gliedern der einzelnen Gruppen kann zunächst noch kein Unterschied gemacht werden. Die erste Gruppe enthält die unedelsten Glieder.

Element	Atomgewicht
1. Ra, ThX, ActX, Mesothor I	228,5—224,5
2. Th, Radiothor, Radioaktinium, JO, UrX	234,5—228,5
3. Ur I, Ur II	238,5—234,5
4. ThD, ActD, RaC_2	210 —208,5
5. RaB, ThB, ActB	214 —212,5
6. RaD	210
7. RaE	210
8. RaC_1, ThC_1, $ActC_1$	214 —212,5
9. RhA, ThA, ActA	218 —216,5
10. RaF	210

Die Kenntnis dieser Spannungsreihe gestattet zwei interessante Schlußfolgerungen:

1. Bei Umwandlungen, die mit Aussendung von β-Strahlen verbunden sind, entsteht ein Produkt, das edler ist als die direkte Muttersubstanz, während bei Umwandlungen, die unter Aussendung von α-Strahlen verlaufen, das entstandene Produkt unedler ist.

2. Bei jeder Atomumwandlung, gleichgültig ob sie von α- oder β-Strahlenemission begleitet ist, kommt das neue Produkt an eine Stelle der Spannungsreihe, die von der Stelle der Muttersubstanz weit entfernt ist.

Neuerdings konnte weiterhin festgestellt werden, daß sich isotope Elemente, deren es ja namentlich nach den Untersuchungen von Aston eine große Menge gibt, hinsichtlich ihrer Massenwirkung völlig vertreten können. Der Potentialsprung eines Metalles A gegenüber seiner Lösung von bestimmter Ionenkonzentration bleibt unverändert, wenn die Metallionen A durch die Ionen eines Isotopen ganz oder teilweise ersetzt werden. Demgemäß ist in der Nernstschen Formel unter der Ionenkonzentration c stets die Summe der isotopen Ionenkonzentrationen zu verstehen.

Einfluß negativer Ionen auf den Potentialsprung: Metall/Metallsalzlösung. Man muß sich noch die Frage vorlegen, ob das negative Ion wirklich ohne merkbaren Einfluß auf den Wert des Potentialsprunges ist. Zu ihrer Entscheidung hat Neumann[1]) 0,01 n Lösungen von über zwanzig Thalliumsalzen hergestellt (meistens Salze organischer Säuren) und ihre Potential-

[1]) Z. f. physik. Chem. **14**, 229. 1894.

differenzen gegen metallisches Thallium bestimmt. Die gegen eine Quecksilber-Chlorkaliumelektrode gemessenen Werte unterschieden sich um nicht mehr als 0,001 Volt voneinander, und er zog aus dieser Übereinstimmung den Schluß, daß das Anion ganz ohne Einfluß auf den Potentialsprung Metall/Metallion ist. Da jedoch die Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen der beiden Lösungen vernachlässigt sind, deren Betrag sehr gut um mehrere Millivolt variieren kann, und ferner die Annahme, daß der Dissoziationsgrad in allen Lösungen praktisch gleich sei, auch nicht zutreffend sein dürfte, insbesondere wegen des verschiedenen Grades der Komplexbildung, die von der Elektroaffinität des Anions[1]) abhängt, so lassen diese Messungen höchstens den Schluß zu, daß die Natur des Anions keinen erheblichen Einfluß hat. Daß der Einfluß Null ist, erscheint nicht wahrscheinlich, da die Adsorption der Anionen verschieden ist und Adsorptionspotentialdifferenzen sich über die anderen lagern dürften.

Über einen merkwürdigen Einfluß von Neutralsalzen auf den Potentialsprung $H_2/2\,H^+$ in wässerigen Säurelösungen berichten Mc Bain und Kam[2]).

Ketten, bei denen die elektromotorisch wirksamen Stoffe nicht Elemente sind.

Wir kommen nun zu einer Art chemischer Ketten, die von den eben besprochenen, als deren Repräsentant die Daniellkette anzusehen ist, scheinbar ganz verschieden ist. Umgeben wir von zwei platinierten Platinelektroden die eine mit Zinnchlorür-, die andere mit Eisenchloridlösung in mäßiger Konzentration und verbinden wir die beiden Elektroden metallisch, so erhalten wir einen Strom, der vom Zinnchlorür zum Eisenchlorid in der Kette geht. Die dreiwertigen Ferriionen geben dabei je eine Elektrizitätsmenge ab und gehen in Ferroionen über, während die Stannoionen je zwei positive Elektrizitätsmengen aufnehmen und in Stanniionen übergehen: $Sn^{++} + 2\,Fe^{+++} = Sn^{++++} + 2\,Fe^{++}$. Mehr ins einzelne gehend, können wir uns den Vorgang folgendermaßen denken. Die Stannoionen gehen in Staniionen über, dazu wird positive Elektrizität gebraucht: $Sn^{++} + 2\,F\,(+) = Sn^{++++}$; da diese niemals bei einer Umwandlung von chemischer Energie in elektrische allein entstehen kann, muß ebensoviel negative Elektrizität auf der Elektrode sich bilden; letztere geht durch

---

[1]) Abegg-Labendzinski, Z. f. Elektroch. **10**, 77. 1904.
[2]) J. Chem. Soc. London **115**, 1332. 1919; Chem. Zentralbl. **1920**, I, 667.

den Draht zu der anderen Elektrode und von dort zu den Ferriionen über, diese in Ferroionen verwandelnd:

$$2\,Fe^{+++} + 2\,F\,(-) = 2\,Fe^{++}.$$

Die Kette: platiniertes Platin umgeben von Wasserstoff/Elektrolyt$_1$/Elektrolyt$_2$/platiniertes Platin umgeben von Chlor, ist obiger Kette offenbar vollkommen analog. Es ist früher darauf hingewiesen worden (Seite 202), daß die Anordnung: platiniertes Platin umgeben von Wasserstoff, als Wasserstoffelektrode bezeichnet werden kann. In gleicher Weise können wir auch hier von einer Stanno- und einer Ferrielektrode sprechen, und wie wir dem Wasserstoff und dem Chlor eine Tendenz zuschreiben, in den Ionenzustand (oder den betreffenden Ionen, in den neutralen Zustand) überzugehen, so werden wir auch hier von einer Tendenz der Stanno- und Ferriionen, Stanni- und Ferroionen zu bilden, sprechen können. Die elektromotorische Kraft dieser Ketten setzt sich wiederum in der Hauptsache aus den beiden voneinander unabhängigen Potentialsprüngen an den Elektroden zusammen. Weiterhin hängt nun der Potentialsprung an einer Elektrode nicht nur vom Umwandlungsdruck (analog dem Lösungsdruck) des betreffenden Stoffes, sondern auch von dem osmotischen Druck der sich bildenden Ionen ab. Es wird demnach die Konzentration der sich bildenden Stanniionen an der ersten und der entstehenden Ferroionen an der zweiten Elektrode ebenfalls eine wichtige Rolle spielen. Wir werden also eine bestimmte konstante Potentialdifferenz ganz wie bei der Daniellkette nur dann erwarten können, wenn wir schon von vornherein Stanni- und Ferroionen in der Lösung haben. Andererseits wird auch die Konzentration des sich umsetzenden Stoffes zu berücksichtigen sein, denn der Umwandlungsdruck eines Stoffes ist ja nur für eine bestimmte Konzentration (bei konstanter Temperatur) eine konstante Größe.

Fassen wir das Gesagte zusammen, so sehen wir, daß zwischen den sogenannten Oxydations- und Reduktionsketten und der Daniellschen kein wesentlicher Unterschied besteht und wir alle Gesetzmäßigkeiten, die uns letztere bietet, bei jenen wiederzufinden hoffen können.

Schon in der ersten Auflage dieses Lehrbuches (1895) waren die Verhältnisse in dieser Weise dargestellt; doch lagen damals noch nicht genügende experimentelle Erfahrungen vor, die eine Prüfung ermöglicht hätten. So war der Einfluß der Konzentration der an der Elektrode sich bildenden Bestandteile fast ganz vernachlässigt worden, worauf die vielfach schwankenden Werte der zusammengesetzten Ketten zurückzuführen waren.

Daraus erklärte sich auch die Nichtumkehrbarkeit dieser Ketten; lassen wir die Zinnchlorür-Eisenchloridkette sich nicht betätigen, sondern schalten wir eine ihr überlegene elektromotorische Kraft entgegen, so muß sich an der einen Elektrode Chlor bzw. Sauerstoff, an der anderen metallisches Zinn ausscheiden. Bei Vorhandensein von Stannichlorid und Ferrochlorid findet dagegen bei nicht zu starken Strömen ein Übergang der Stanni- in Stanno- und der Ferro- in Ferriionen statt, d. h. die Kette ist umkehrbar.

Wenn wir Zink und Chlor als Elektroden verwenden und Elektrolyte nehmen, in denen keine Zink- und Chlorionen vorhanden sind, so haben wir ebenfalls keine umkehrbare Kette mehr. Wird ein stärkerer Gegenstrom durch die Kette geschickt, so scheidet sich das positive Ion des einen Elektrolyten am Zink und das negative des andern am Chlor aus, während bei der Betätigung der Kette Zink- und Chlorionen entstehen.

Zur Berechnung der EK dieser Art von umkehrbaren Ketten bei nicht zu hoher Konzentration lassen sich Formeln aufstellen, die denen der Daniellketten ganz analog sind[1]).

Jeder Vorgang, der sich bei der Betätigung der Kette an einer Elektrode abspielt, kann durch folgendes Schema dargestellt werden:

$$\alpha A + \beta B + \ldots + n_e F (+) \rightleftarrows \delta D + \varepsilon E + \ldots$$

Hier bedeuten α, β . . . die Anzahl Grammformelgewichte der einzelnen Stoffe A, B . . . , die durch Aufnahme der positiven Elektrizitätsmenge (oder durch Abgabe der negativen) $n_e F$ [2]) die Anzahl Grammformelgewichte δ, ε . . . der Stoffe D, E . . . geben. Auf die Ferri/Ferroelektrode angewandt, haben wir einfach:

$$Fe^{++} + F (+) \rightleftarrows Fe^{+++};$$

auf der linken Seite des Umwandlungszeichens steht die niedrigere Oxydations-, bzw. höhere Reduktionsstufe, der obere Pfeil entspricht einem Oxydations-, der untere einem Reduktionsvorgang.

Da bei Gültigkeit der Gasgesetze die maximale Arbeit proportional dem Logarithmus des Verhältnisses der osmotischen, bzw. Gasdrucke ist (siehe auch Kapitel Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht), so erscheint die Annahme naheliegend, daß der Potentialsprung an der Elektrode nicht nur beim Typus der Daniellelemente, sondern allgemein von der Konzen-

---

[1]) Siehe auch: Ostwald-Luther, Physik.-chemische Messungen III. Aufl., S. 430. 1910; Haber, Z. f. Elektroch. 7, 1043. 1901.

[2]) Handelt es sich um den Übergang: Metall $\rightleftarrows$ Ion, so gibt n_e direkt die Wertigkeit des entstehenden Ions an, siehe Seite 189.

tration sowohl der entstehenden, wie verschwindenden Stoffe in der durch die Nernstsche logarithmische Formel vorgezeichneten Weise abhängig ist. Denkt man sich sämtliche maßgebenden Stoffe bei Zimmertemperatur in der Konzentration 1 (= ein Grammformelgewicht im Liter) vorhanden und bezeichnet man diesen Wert des Potentialsprunges $\varepsilon_{\text{Elektrode-Elektrolyt}}$ wieder wie früher mit ε_0, so würde uns — die Richtigkeit der Annahme vorausgesetzt — folgende Formel ohne weiteres den Potentialsprung an einer Elektrode mit beliebigen Konzentrationen (C) liefern:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{R\,T}{n_e F} \ln \frac{C_D^{\delta} \cdot C_E^{\varepsilon}}{C_A^{\alpha} \cdot C_B^{\beta}}.$$

Im Zähler steht die höhere Oxydationsstufe, im Nenner die niedere. Erstere geht also unter Abgabe von positiver oder Aufnahme von negativer Elektrizität in letztere über. In betreff des Vorzeichens von ε, bzw. ε_0 ist das auf Seite 259 Gesagte zu berücksichtigen. Den Wert ε_0 kann man zweckmäßig auch hier als das Normalpotential bezeichnen. Für die Ferri/Ferroelektrode hätten wir somit $\varepsilon = \varepsilon_0 + R\,T \ln \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$, wo $[Fe^{+++}]$ und $[Fe^{++}]$ die Konzentrationen, bzw. osmotischen Drucke der Ferro- und Ferriionen bedeuten. Dieser Ausdruck ist ganz analog dem für die Metallelektroden. Auf eine Wasserstoff- und eine Chlorelektrode angewandt, nimmt er folgende Gestalt an:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{R\,T}{2\,F} \ln \frac{[H^+]^2}{[H_2]};$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_0' + \frac{R\,T}{2\,F} \ln \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}.$$

Eine Kette, die aus zwei Chlorelektroden von verschiedener Konzentration besteht, welche ihrerseits in verschieden konzentrierte Lösungen von Chlorionen tauchen, hat — unter Vernachlässigung des Flüssigkeitspotentials — die EK:

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = \frac{R\,T}{2\,F} \ln \frac{[Cl_2] \cdot [Cl^-]_1^2}{[Cl^-]^2 \cdot [Cl_2]_1}.$$

Für eine Sauerstoffelektrode gelten drei verschiedene Ausdrücke, je nachdem man die Reaktion 1) $O_2 + 4\,F\,(-) \rightleftarrows 2\,O^{--}$ 2) $O_2 + 2\,H_2O + 4\,F\,(-) \rightleftarrows 4\,OH^-$ oder 3) $O_2 + 2\,H^+ + 4\,F$

$(—) \rightleftarrows 2\,OH^-$ ins Auge faßt[1]). Auf die beiden ersten sei näher eingegangen.

Für 1) bekommen wir $\varepsilon'' = \varepsilon_0'' + \frac{RT}{4F} \ln \frac{[O_2]}{[O^{--}]^2}$; ε_0'' stellt hier den Potentialsprung vor, der vorhanden wäre, wenn Sauerstoff unter Atmosphärendruck mit einer Lösung in Berührung wäre, die ein Grammion O^{--} im Liter enthielte. Die Formel für 2) lautet

$$\varepsilon''' = \varepsilon_0''' + \frac{RT}{4F} \ln \frac{[O_2]}{[OH^-]^4}.$$

Der Wert von ε_0''' ist dadurch festgelegt, daß Sauerstoff unter Atmosphärendruck mit OH^- in 1 n Konzentration in Berührung ist. Genau genommen müßte unter dem ln im Zähler noch $[H_2O]^2$ stehen, da sich das Wasser an der Reaktion ja auch beteiligt. Da sich aber die Konzentration des Wassers durch die Reaktion nicht merklich ändert, so kann man für gewöhnlich die Mitwirkung des Wassers vernachlässigen, auch bei der Festsetzung des Wertes für ε_0''', wenn man zweckmäßig, in diesem Falle ausnahmsweise, die Konzentration des in der Lösung vorhandenen Wassers $= 1$ setzt.

Eine derartige Mitwirkung des Wassers tritt übrigens nicht selten auf: Angenommen, es spiele sich an einer Permanganatelektrode folgender Vorgang ab,

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,F\,(—) \rightleftarrows Mn^{++} + 4\,H_2O,$$

so würde die strenge Formel lauten:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{++}] \cdot [H_2O]^4}.$$

Experimentell ist das elektromotorische Verhalten von Urano-Uranylsalzlösungen untersucht worden mit dem Ergebnis, daß es sich durch die Gleichung

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[UO_2^{++}] \cdot [H^+]^4}{[U^{++++}]},$$

($\varepsilon_{0c} = +\,0{,}136$) ausdrücken läßt. Es handelt sich demnach um den Vorgang:

$$UO_2^{++} + 4\,H^+ + 2\,F\,(—) \rightleftarrows U^{++++} + 2\,H_2O.^2)$$

---

[1]) Es besteht die Beziehung: $2\,OH^- \rightleftarrows H_2O + O^{--}$; die Konzentration der OH^- können wir experimentell stets ermitteln, die der O^{--} nicht; sie ist sicherlich sehr klein. Bei der Betrachtung von Gleichgewichtszuständen läuft es auf dasselbe hinaus, ob wir mit OH^- oder O^{--} operieren. Gleichung 2 und 3 sind durch die Beziehung $OH^- + H^+ \rightleftarrows H_2O$ verknüpft. Näheres im Abschnitt „Potentialbildung an den Elektroden".

[2]) Luther und Michie, Z. f. Elektroch. **14**, 826. 1908.

Durch systematische Änderung der Konzentrationen der einzelnen Stoffe kann man ihren quantitativen Einfluß auf die EK der Elektrode und somit den stromliefernden Vorgang bestimmen, von dem die EK ja allein abhängt. Letzteres sollte einer ausdrücklichen Betonung eigentlich gar nicht bedürfen. Es wurde außerdem schon bei dem Verhalten von angreifbaren Metallelektroden klar erkennbar; eine Quecksilberelektrode z. B. hat zwei Werte für ε_0, je nachdem sie Hg^{++} oder Hg_2^{++} bildet. Nicht der Stoff der Elektrode, sondern der Vorgang bestimmt also die EK.

Von Interesse dürfte es sein, daß man auch den Wert ε_0 für eine Ammoniumelektrode[1]) bestimmen kann. Eine Ammoniumamalgamelektrode[2]) erhält man bei der Elektrolyse von z. B. Chlorammoniumlösung mit einer Quecksilberkathode. Das auf diese Weise gebildete Ammoniumamalgam ähnelt in seinem elektromotorischen Verhalten den Alkali- oder Erdalkaliamalgamen und vermag aus einer wässerigen Lösung dieser Metallsalze die Metalle teilweise als Amalgam auszufällen. Man kann deswegen annehmen, daß wir es hier wirklich mit einem richtigen Ammoniumamalgam zu tun haben, in dem das Radikal NH_4 an Quecksilber gebunden ist und wie ein unedles Metall reagiert: $NH_4 \longrightarrow NH_4^+ + F\,(-)$. Beim Stehen zerfällt das Radikal freiwillig in Ammoniak und Wasserstoff.

Es erscheint nun wahrscheinlich, daß in einer platinierten Platinelektrode, die von Ammoniak und Wasserstoff umspült wird, sich auch gewisse Mengen NH_4 bilden, indem sich folgendes Gleichgewicht einstellt: $NH_3 + H \rightleftarrows NH_4$, und eine solche Elektrode würde dann in einer Ammoniumsalzlösung als umkehrbare Ammoniumelektrode fungieren können, deren Potentialsprung bei 25° sein müßte:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}058 \log \frac{[NH_4^+]}{P_{NH_3} \cdot \sqrt{P_{H_2}}}.$$

ε_0 bedeutet nach unserer früheren Definition den Potentialsprung in einer 1 n Lösung von NH_4^+ bei Gegenwart von NH_3 und H_2 mit je einer Atmosphäre Partialdruck.

Aus einer großen Anzahl von experimentellen Messungen von ε bei verschiedenen NH_4^+-Konzentrationen und verschiedenen NH_3-Drucken berechnete sich nach obiger Formel stets nahezu der gleiche Wert von $\varepsilon_{0h} = -0{,}654$, woraus die Zulässigkeit der zugrunde liegenden Annahme hervorgeht.

---

[1]) Slade, J. Chem. Soc. **99**, 1974. 1911; **108**, 1351. 1914.
[2]) Le Blanc, Z. f. physik. Chem. **5**, 467. 1890; Coehn, Z. f. anorg. Chem. **25**, 430. 1900 u. a.

Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß die Bestimmung der Normalpotentiale für Oxydations- und Reduktionsmittel von Wichtigkeit ist, da diese Werte ein Maß für die Stärke bilden.

Einige genauer bestimmte Normalpotentiale für Zimmertemperatur seien nach den Berechnungen der auf S. 258 erwähnten Potentialkommission wiedergegeben.

	$\varepsilon_0 c$	$\varepsilon_0 h$
Cu^{+}/Cu^{++}	— 0,10	+ 0,18
Sn^{++}/Sn^{++++}	— 0,1	+ 0,2
$Fe(CN)_6^{----}/Fe(CN)_6^{---}$	+ 0,12	+ 0,40
Fe^{++}/Fe^{+++}	+ 0,47	+ 0,75
$Hg_2^{++}/2\,Hg^{++}$	+ 0,64	+ 0,92
Tl^{+}/Tl^{+++}	+ 0,93	+ 1,21[1])
Co^{++}/Co^{+++}	+ 1,5	+ 1,8
Pb^{++}/Pb^{++++}	+ 1,5	+ 1,8

Messungen, die bestätigen, daß die Änderung der EK mit Änderung der maßgebenden Konzentrationen sich in der durch die logarithmische Formel dargestellten Weise vollzieht, sind von Peters[2]), Schaum[3]), Fredenhagen[4]), Spencer-Abegg[5]), Maitland-Abegg[6]), Sammet-Luther-Michie[7]) angestellt worden und haben gute Übereinstimmung mit der Theorie ergeben. Doch dürfen bei derartigen Messungen mit unangreifbaren Elektroden die nötigen Vorsichtsmaßregeln nicht außer acht gelassen werden[8]).

Auf die in den zuletzt genannten Arbeiten enthaltenen Ergebnisse kommen wir noch einmal bei der Behandlung der Gleichgewichtskonstanten zurück; dort werden auch weitere Werte für ε_0 zu finden sein. Hier sei nur noch darauf aufmerksam gemacht, daß man aus der Abhängigkeit der EK von der Konzentration, wie ohne weiteres ersichtlich, die elektromotorische Wertigkeit, d. i. die Anzahl F bestimmen kann, die zur elektrolytischen Oxydation bzw. Reduktion gebraucht werden. Erfolgt der Vorgang stufenweise, wie die Reduktion von Molybdänsäurelösungen zu dreiwertigem Molybdän, in welchem Falle fünfwertiges Molybdän intermediär auftritt, so kann dies ebenfalls durch fortgesetzte Potentialmessungen unter

---

[1]) Korrigiert nach Grube und Hermann, Z. f. Elektroch. **26**, 291. 1920.

[2]) Z. f. physik. Chem. **26**, 193. 1898.

[3]) Sitzungsber. d. G. zur Beförderung d. Naturw., Marburg Nr. 7, 1898; Z. f. Elektroch. **5**, 316. 1899.

[4]) Z. f. anorg. Chem. **29**, 396. 1902.

[5]) Z. f. anorg. Chem. **44**, 379. 1905.

[6]) Z. f. Elektroch. **12**, 263. 1906.

[7]) Z. f. Elektroch. **11**, 293. 1905; **14**, 826. 1908; Z. f. physik. Chem. **53**, 641. 1905.

[8]) Luther, Z. f. Elektroch. **13**, 289. 1907.

Berücksichtigung des Einflusses der Konzentrationen der einzelnen reagierenden Stoffe erkannt werden; man gewinnt so einen Einblick in den Mechanismus elektrolytischer Vorgänge[1]).

Gelegentlich kann man sich bei Titration von Oxydations- und Reduktionsmitteln mit Vorteil der elektrometrischen Methode bedienen, z. B. bei der Titration von Ferrocyaniden durch Kaliumpermanganat[2]) (vgl. S. 217).

Es bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Erwähnung, daß bei Kombination zweier Einzelpotentialsprünge zu einer Kette sich deren EK als die Summe jener beiden Werte (in der Hauptsache) erweist. Dies ist schon von Bancroft[3]) nachgewiesen worden. Leiden auch seine damals ausgeführten Messungen an dem schon gerügten Mangel unbestimmter Ionenkonzentrationen, so seien doch die Werte der Einzelpotentialsprünge ε_c hierhergesetzt, weil sie auch so von Interesse und ein Maß für die „Stärke" der oxydierenden bzw. reduzierenden Kraft dieser Stoffe sind.

Platinierte Elektroden, umgeben von den betreffenden Flüssigkeiten, ergaben die nachstehenden Werte für

$SnCl_2$ + KOH	— 0,861	$NaHSO_3$	+ 0,103
Na_2S	— 0,651	H_2SO_3	+ 0,158
Hydroxylamin · KOH	— 0,616	$FeSO_4 + H_2SO_4$	+ 0,234
Chromoacetat · KOH	— 0,589	K-Ferrioxalat	+ 0,286
Pyrogallol, KOH	— 0,482	$J_2 \cdot KJ$	+ 0,328
Hydrochinon	— 0,329	$K_3Fe(CN)_6$	+ 0,422
Wasserstoff, HCl	— 0,311	$K_2Cr_2O_7$	+ 0,502
K-Ferrooxalat	— 0,275	KNO_3	+ 0,577
Chromoacetat	— 0,196	$Cl_2 \cdot KOH$	+ 0,626
$K_4Fe(CN)_6 \cdot KOH$	— 0,086	$FeCl_3$	+ 0,678
$J_2 \cdot KOH$	— 0,070	HnO_3	+ 0,697
$SnCl_2 \cdot HCl$	— 0,064	$HClO_4$	+ 0,707
Arsenigsaures Kalium	— 0,054	$Br_2 \cdot KOH$	+ 0,755
NaH_2PO_2	— 0,044	$H_2Cr_2O_7$	+ 0,837
$CuCl_2$	+ 0,000	$HClO_3$	+ 0,856
$Na_2S_2O_3$	+ 0,016	$Br_2 \cdot KBr$	+ 0,865
Na_2SO_3	+ 0,023	KJO_3	+ 0,929
Na_2HPO_3	+ 0,033	$MnO_2 \cdot KCl$	+ 1,068
$K_4Fe(CN)_6$	+ 0,035	$Cl_2 \cdot KCl$	+ 1,106
$FeSO_4$ neutr.	+ 0,073	$KMnO_4$	+ 1,203
Hydroxylamin	+ 0,076		

Die meisten Lösungen enthielten annähernd $^1/_5$ Mol. im Liter.

[1]) A. Chilesotti, Z. f. Elektroch. **12**, 173. 1906.

[2]) Kelley und Bohn, J. Am. Chem. Soc. **41**, 1776. 1919; Chem. Zentralbl. **1920**, II, 753.

[3]) Z. f. physik. Chem. **10**, 387. 1892 und **14**, 228. 1894.

Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht.

Spielt sich an einer Elektrode eine elektromotorisch wirksame Reaktion ab und sind sämtliche maßgebende Konzentrationen (bzw. osmotischen Drucke) = 1, so haben wir den Potentialsprung das „Normalpotential" dieser Reaktion genannt. „Absolute" Werte für die Normalpotentiale aufzufinden, wollte uns mit völliger Sicherheit noch nicht gelingen. Es fragt sich nun, ob diese Werte nicht aus rein chemischen Daten berechenbar sind.

Um ε_0 zu berechnen, brauchen wir nur die maximale Arbeit zu kennen, die man gewinnen kann, wenn man die auf der einen Seite der in Betracht kommenden Reaktionsgleichung stehenden Stoffe von der Konzentration 1 in die auf der anderen Seite der Gleichung stehenden Stoffe ebenfalls von der Konzentration 1 im isothermen umkehrbaren nicht elektrischen Prozeß überführt. Denken wir uns dann diese Umwandlung auf elektrischem Wege vor sich gehend, so ist die maximale Arbeit $n_e F \varepsilon_0$, und da jene andere Arbeitsgröße A dieser nach dem zweiten Hauptsatz gleich sein muß, so haben wir einfach:

$$\varepsilon_0 = \frac{A}{n_e F}.$$

Die Größe A ist für Gase und gelöste Stoffe in verdünnten Lösungen berechenbar. Denken wir uns unser System

$$\alpha A + \beta B + \ldots + n_e F (+) \rightleftarrows \delta D + \varepsilon E + \ldots$$

im Gleichgewicht, d. h. die Konzentrationen auf beiden Seiten der Gleichung derartig geändert, daß zur Umwandlung von rechts nach links oder umgekehrt keinerlei Arbeit erforderlich ist, und nennen wir diese Konzentrationen c_A, $c_B \ldots$, c_D, $c_E \ldots$ und α, $\beta \ldots$, δ, ε die Anzahl der reagierenden Mole, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{c_A^{\alpha} \cdot c_B^{\beta} \ldots}{c_D^{\delta} \cdot c_E^{\varepsilon} \ldots} = K',$$

wo K' die Gleichgewichtskonstante bedeutet.

Um nun obige Arbeit A zu berechnen, können wir so verfahren, daß wir mit Hilfe der auch für die Lösungen gültigen Gasgesetze die Arbeit berechnen, welche nötig, bzw. zu gewinnen ist, um die auf der einen Seite der Gleichung stehende Anzahl Mole von der Konzentration 1 auf die Konzentrationen c_A, $c_B \ldots$ zu bringen; dann führen wir das System beim Gleichgewicht ohne Arbeitsleistung in das auf der anderen Seite des Gleichheitszeichens stehende System von den Konzentrationen c_D, $c_E \ldots$ über, und schließlich berechnen wir die Arbeit, welche

zur Überführung dieses Systems auf die Konzentration 1 nötig ist. Die gesamte Arbeitsleistung (T sei stets die Zimmertemperatur) ist die gesuchte Größe A. Führen wir die Rechnung aus[1]), so ergibt sich: $A = RT \ln K'$ und

$$\varepsilon_0 \text{ (absolut)} = \frac{RT}{n_e F} \ln K'.$$

Gehen wir von beliebigen Konzentrationen aus, so wird das Potential bei Gültigkeit der Gasgesetze, wie ohne weiteres ersichtlich:

$$\varepsilon \text{ (absolut)} = \frac{RT}{n_e F}\left(\ln \frac{c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \ldots}{c_D^\delta \cdot c_E^\varepsilon \ldots} + \ln \frac{C_D^\delta \cdot C_E^\varepsilon \ldots}{C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \ldots}\right)$$

$$= \frac{RT}{n_e F}\left(\ln K' + \ln \frac{C_D^\delta \cdot C_E^\varepsilon \ldots}{C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \ldots}\right),$$

wo C_A, $C_B \ldots$, C_D, $C_E \ldots$ beliebige Konzentrationen der betreffenden Stoffe darstellen.

Nun ist aber K', die Gleichgewichtskonstante, für eine einzelne an einer Elektrode sich abspielende Reaktion experimentell nicht bestimmbar. Denn eine chemische Reaktion besteht stets aus (mindestens) einem Oxydations- und einem gleichzeitig erfolgenden Reduktionsvorgang, niemals aus dem einen allein, und aus diesem Grunde können wir die Gleichgewichtskonstante auf chemischem Wege in einem besonderen Versuch nur bestimmen für die gesamte gleichzeitig an beiden Elektroden verlaufende chemische Reaktion.

Wir können also nicht durch Bestimmung einer Gleichgewichtskonstanten zur Kenntnis eines einzelnen Elektrodenpotentialsprunges kommen; wohl aber können wir mit ihrer Hilfe bei Kenntnis der Konzentrationen der an den Elektroden sich umsetzenden Stoffe die EK einer Kette berechnen, die ja gleich der Summe der beiden Einzelpotentialsprünge ist (von einer etwaigen Flüssigkeits-Potentialdifferenz sei abgesehen). Wir haben einfach:

$$E = \frac{RT}{n_e F}\left(\ln K + \ln \frac{C_D^\delta \cdot C_E^\varepsilon \ldots}{C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \ldots}\right);$$

hier ist K die Gleichgewichtskonstante der gesamten im Element sich abspielenden chemischen Reaktion; E ist die gesamte EK der Kette und unter dem ln stehen die Produkte der Konzentrationen der an b e i d e n Elektroden sich umsetzenden Stoffe.

---

[1]) Näheres siehe N e r n s t, Theoret. Chem., 8.—10. Aufl., S. 725. 1921.

Es sei daran erinnert, daß die Helmholtzsche Formel einen zweiten Weg zur Berechnung der EK jeder beliebigen galvanischen Kette mit Hilfe der chemischen Reaktionswärme Q und des Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT}$ bietet (s. S. 178).

Obige Gleichung wurde zuerst von van't Hoff im Jahre 1886 aufgestellt; späterhin ist sie vielfach geprüft worden. Zunächst wurde die umkehrbare doppelte chemische Umsetzung

$$TlCl_{fest} + KSCN_{gelöst} \rightleftarrows TlSCN_{fest} + KCl_{gelöst}$$

untersucht[1]). Da die Menge der festen Bodenkörper keine Rolle spielt und ihre Konzentration als konstant betrachtet wird, so brauchen wir uns nur um die andern Stoffe zu bekümmern. Nehmen wir noch an, daß die Lösung verdünnt ist und völlige Dissoziation vorliegt, so wird die Gleichgewichtsbedingung einfach $\frac{C_{Cl^-}}{C_{SCN^-}} = K$, wo C_{Cl^-} und C_{SCN^-} die Cl^-- und SCN^--Konzentrationen in obiger Lösung sind.

Diese Gleichgewichtskonstante, die sich auch einstellt, wenn wir Wasser mit festem Chlorthallium und festem Rhodanthallium schütteln, können wir auffassen als das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte dieser beiden Salze s und s_1:

$$\frac{C_{Tl^+} \cdot C_{Cl^-}}{C_{Tl^+} \cdot C_{SCN^-}} = \frac{C_{Cl^-}}{C_{SCN^-}} = \frac{s}{s_1} = K.$$

Tatsächlich wurde sie durch Schütteln von Chlorkaliumlösung mit festem Rhodanthallium und von Rhodankaliumlösung mit festem Chlorthallium und Ermittelung der Cl^-- und SCN^--Konzentrationen in den Lösungen bestimmt; es ergab sich im Mittel 0,85 bei 39,9°, 1,24 bei 20°, 1,74 bei 0,8° als Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion.

Mit Hilfe dieser Werte von K sind wir nun imstande, bei beliebigen bekannten Konzentrationen von Cl^- und SCN^- die EK dieses Vorganges bei den Temperaturen 39,9°, 20°, 0,8° zu ermitteln. Setzen wir das Verhältnis dieser bekannten Konzentrationen $\frac{[Cl^-]}{[SCN^-]} = a$, so nimmt die Formel folgende Gestalt an:

$$E = \frac{RT}{F}\left(\ln K + \ln \frac{1}{a}\right) = \frac{RT}{F} \ln \frac{K}{a}.$$

---

[1]) Bredig und Knüpffer, Z. f. physik. Chem. **26**, 255. 1898; Z. f. Elektroch. **4**, 544. 1898.

Zur direkten experimentellen Messung der EK gelangen wir durch Aufstellung der galvanischen Kette:

$$\text{Thalliumamalgam/TlCl}_{\text{fest}}\ \text{KCl}_{\text{Lösung}}$$
$$/\text{KSCN}_{\text{Lösung}}\ \text{TlSCN}_{\text{fest}}/\text{Thalliumamalgam.}$$

Die beiden Elektroden dieser Kette sind Elektroden zweiter Art (s. S. 211), und ihre EK ist abhängig von den Konzentrationen der Cl^- und SCN^-, die sich bei der Betätigung der Kette so lange ändern, bis ihr Verhältnis gleich K wird.

Zwischen den mit Hilfe von K und a berechneten und den direkt gemessenen Werten für E ergab sich befriedigende Übereinstimmung:

Temp.	E ber.	E gef.
	Millivolt	
39,9°	0,6	1,0
20,0°	9,8	10,5
0,8°	17,1	17,5.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß man diese Kette auch als Konzentrationskette in bezug auf Tl^+ auffassen und ihre EK nach den für diese Ketten gegebenen Regeln berechnen kann. Sind C_{Tl^+} und C_{Cl^-} die Konzentrationen an der Chlorelektrode, $C_{Tl_1^+}$ und C_{SCN^-} die an der Rhodanelektrode, so gilt:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Tl^+}}{C_{Tl_1^+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{s \cdot C_{SCN^-}}{s_1 \cdot C_{Cl^-}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{K}{a}.$$

Bei der Messung solcher Ketten müssen die Diffusionspotentiale an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eliminiert werden.

Noch eine weitere interessante Beziehung liefert uns die Formel. Machen wir a = K, d. h. verwenden wir die Konzentrationen des Gleichgewichtes in der Kette, dann wird $E = 0$, weil beim chemischen Gleichgewicht auch elektrisches vorhanden sein muß, und wir können diesen Umstand benutzen, um durch elektrische Messung das Eintreten eines Gleichgewichtszustandes nachzuweisen.

Cohen[1]) hat sich zuerst dieses Hilfsmittels zur Bestimmung von Umwandlungspunkten bedient. Zinksulfat kristallisiert bei Zimmertemperatur mit $7\,H_2O$, bei mäßiger Wärme mit $6\,H_2O$. Stellen wir uns folgende Konzentrationskette (Umwandlungselement) her:

[1]) Z. f. physik. Chem. **14**, 53 und 535. 1894; **31**, 164. 1899.

Zink/gesätt. Lösg. mit $ZnSO_4 \cdot 7\,aq$ als Bodenkörper/ /gesättigte Lösung mit $ZnSO_4 \cdot 6\,aq$ als Bodenkörper/Zink, so bekommen wir beim Schluß des Elementes einen Strom, weil die Löslichkeiten der beiden Hydrate verschieden sind. Bedingung für die Herstellbarkeit eines solchen Elementes ist, daß unterhalb der Umwandlungstemperatur das metastabile wasserärmere Hydrat einige Zeit bestehen kann (durch einen Kunstgriff kann man sich übrigens auch von dieser Bedingung losmachen). Nähert man die Temperatur dann langsam (um stets gesättigte Lösung zu haben) dem Umwandlungspunkt, so wird die EK allmählich geringer, bis sie schließlich bei dem Umwandlungspunkt selbst Null wird, da sich hier die Löslichkeitskurven der beiden Salze schneiden.

Auch hier können wir die Verhältnisse nach dem früher über die Konzentrationsketten Gesagten voraussehen. Überhaupt ist die Auffassung als Konzentrationsketten in sehr vielen Fällen mit Vorteil anwendbar, was durchweg, namentlich in den nächsten Beispielen, zu beachten ist.

Ein besonders einfacher Fall liegt vor, wenn es sich um die Reaktion

$$\text{Metalloxyd} \rightleftarrows \text{Metall} + \text{Sauerstoff}$$
$$(\text{oder auch Metallhalogenid} \rightleftarrows \text{Metall} + \text{Halogen})$$

handelt; es gilt dann $A = RT \ln \pi$, wo π die Dissoziationsspannung bei T bedeutet[1]); durch sie allein wird ja das Gleichgewicht bestimmt. Hierbei ist A die Arbeit, die gewonnen wird, wenn 1 Mol Sauerstoff vom Drucke π (in Atmosphären) übergeht zum Drucke einer Atmosphäre. Sie wird in Gestalt von elektrischer Energie durch folgende Kette geliefert: Metall/ Metalloxydlösung (gesättigt) / Sauerstoffelektrode unter Atmosphärendruck, und ist für die Umsetzung von 1 Mol Sauerstoff $= 4\,FE$. Daraus folgt: $E = \frac{RT}{4F} \ln \pi$. π ist also aus E berechenbar.

Beim Übergang einer höheren in eine niedere Oxydationsstufe, wie bei der Reaktion

$$2\,MnO_2 \rightleftarrows 2\,MnO + O_2,$$

ist die maximale Arbeit ebenfalls gleich $RT \ln \pi_1$, wo π_1 die Dissoziationsspannung dieser Umsetzung bedeutet[2]). In der Kette: Mangansuperoxydelektrode / ges. MnO-Lösung / Sauerstoffelek-

---

[1]) Rothmund, Z. f. physik. Chem. **31**, 69. 1899; Lewis, Z. f. physik. Chem. **55**, 449. 1906; Allmand, Z. f. Elektroch. **16**, 254. 1910.
[2]) Sackur und Fritzmann, Z. f. Elektroch. **15**, 842. 1909.

trode unter Atmosphärendruck kann der Übergang von 1 Mol Sauerstoff vom Drucke π_1 zu einer Atmosphäre elektrisch ausgewertet werden; A ist dann $= 4\,FE$; daraus folgt wieder wie oben:

$$E = \frac{R\,T}{4\,F} \ln \pi_1.$$

Wir wollen nun die Berechnung der EK einer Knallgaskette[1]) bei 17° durchführen, die aus einer Sauerstoff- und einer Wasserstoffelektrode von Atmosphärendruck bestehen soll, welche in Wasser tauchen. Nennen wir die Konzentrationen des Wasserstoffs und Sauerstoffs an den Elektroden C_1 und C_2, ferner c_1 und c_2 die Konzentrationen von Wasserstoff und Sauerstoff, die mit gesättigtem Wasserdampf bei 17° im Gleichgewicht sind, so würden wir bei isochorem Verlauf des Vorgangs haben:

$$4\,E\,F = R\,T \ln \frac{C_1^2 \cdot C_2}{c_1^2 \cdot c_2}.$$

Gehen wir von den Konzentrationen zu den Drucken über, so können wir, unter Annahme der Gültigkeit von $p\,v = \frac{p}{c} = R\,T$, die Beziehung $c = \frac{p}{R\,T}$ verwerten und erhalten:

$$4\,E\,F = R\,T \ln \frac{P_1^2 \cdot P_2}{p_1^2 \cdot p_2}.$$

Berücksichtigen wir, daß nach Voraussetzung P_1 und P_2 gleich dem Druck einer Atmosphäre sein sollen, so gilt:

$$4\,E\,F = R\,T \ln \frac{1}{p_1^2 \cdot p_2},$$

wo, um es nochmals direkt zu sagen, p_1 und p_2 die Partialdrucke von Wasserstoff und Sauerstoff in Atmosphären bedeuten, die mit gesättigtem Wasserdampf von 17° im Gleichgewicht stehen.

Lassen wir die Vereinigung nicht bei konstantem Volum, sondern bei konstantem Druck sich vollziehen, so sind auf b e i d e n Seiten der Gleichung $-3\,R\,T + P_3\,\Delta v$ hinzuzufügen; die EK bleibt also unverändert. P_3 stellt den auf dem flüssigen Wasser lastenden Druck und Δv das Volum von zwei Mol Wasser dar.

---

[1]) N e r n s t und v. W a r t e n b e r g, Z. f. physik. Chem. **56,** 544 1906; B r ö n s t e d, Z. f. physik. Chem. **65,** 84 und 744. 1909; W e g s c h e i d e r, Z. f. physik. Chem. **79,** 223. 1912. An diesen Stellen sind weitere Literaturnachweise zu finden.

Wir können E für jede beliebige Temperatur berechnen, wenn die zugehörigen Werte von p_1 und p_2 bekannt sind. In der Tat sind sie aus Messungen über die Dissoziation des Wasserdampfes berechnet worden:

$$p_1 = 0{,}0191 \cdot 1{,}80 \cdot 10^{-27} \text{ Atm.}, \; p_2 = \frac{0{,}0191 \cdot 1{,}80 \cdot 10^{-27}}{2} \text{ Atm.}$$

bei 17°, und wir erhalten demnach bei 17°:

$$E = 1{,}2322 \text{ Volt.}$$

Anderweitige Bestimmungen haben für E sehr naheliegende Werte ergeben, insbesondere Ketten von der Form H/NaOH-Lösung/HgO · Hg, bei denen die Kombination HgO · Hg eine Elektrode von bestimmtem Sauerstoffdruck, nämlich dem Dissoziationsdruck des Quecksilberoxyds, darstellt (Brönsted l. c.).

Der experimentell gemessene Wert der Kette: platiniertes Platin, umgeben von Wasserstoff von Atmosphärendruck/Wasser, bzw. wässeriger Elektrolyt / platiniertes Platin, umgeben von Sauerstoff von Atmosphärendruck, der sich wegen der Konstanz von $[H^+][OH^-]$ als unabhängig von der Natur des Elektrolyten erwies, blieb wesentlich hinter obigem Wert zurück. In 1 n Schwefelsäure wurde im günstigsten Falle 1,12 Volt erreicht.

Der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß sich in der Kette gar nicht die angenommene Reaktion abspielt, sondern der Sauerstoff mit dem Platin eine Oxydverbindung bildet, die ihrerseits erst elektromotorisch wirksam ist. Der Effekt bestünde dann darin, daß nicht Sauerstoff von Atmosphärendruck, sondern von der geringeren Dissoziationsspannung des betreffenden Platinoxyds mit Wasserstoff von Atmosphärendruck reagiert.

Die Wasserstoff-Sauerstoffkette können wir zu den sogenannten Brennstoffketten[1]) rechnen, welche die Verbrennungsenergie gewisser Brennstoffe direkt in elektrische Energie umzusetzen gestatten. Als gut studiertes Beispiel wollen wir weiterhin das Kohlenoxyd- oder Generatorgaselement näher betrachten, in dem der Vorgang $CO + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CO_2$ elektromotorisch wirksam gemacht wird. Dasselbe bestand aus einem innen und außen mit Platinschwamm bedeckten Reagenzrohr aus Glas, das als Elektrolyt diente und dessen eine Seite mit Sauerstoff, dessen andere mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäure bespült war. Aus Gleichgewichtsmessungen und der Kenntnis der spezifischen Wärmen war für die maximale Arbeit, ausgedrückt in cal, die bei der Ver-

---

[1]) Haber und Moser, Z. f. Elektroch. **11**, 593. 1905; Haber und Bruner, ibidem **10**, 697. 1904; Baur, Petersen und Füllemann, ibidem **22**, 409. 1916; Treadwell, ibidem **22**, 414. 1916; K. A. Hofmann, Ber. d. D. Chem. Ges. **53**, 914. 1920.

einigung von einem Mol CO mit einem halben Mol O_2 zu einem Mol CO_2 gewonnen werden kann, für $T = 791°$ folgender (angenäherter) Ausdruck berechnet worden:

$$A_{791}° = 51037 - 3607 \log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot \sqrt{P_{O_2}}},$$

wo P_{CO_2}, P_{CO}, P_{O_2} die entsprechenden Partialdrucke in Atmosphären bedeuten. Da die Arbeit, falls der Vorgang auf elektrischem Wege erfolgt, $E\,2\,F$ ausmacht, so folgt für die EK des Elementes bei $T = 791°$, bei welcher Temperatur ein Teil der Messungen ausgeführt wurde:

$$E_{791}° = 1{,}104 - 0{,}078 \log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot \sqrt{P_{O_2}}} \text{ Volt.}$$

Für ein Gasgemisch von 2,3% CO und 96,6% CO_2 einerseits und Bombensauerstoff mit 94,6% O_2 andererseits berechnet sich bei Atmosphärendruck:

$$E_{791}° = 1{,}104 - 0{,}078 \log \frac{0{,}966}{0{,}023 \cdot \sqrt{0{,}946}} = 0{,}976 \text{ Volt},$$

während experimentell 0,971 als Mittelwert gefunden wurde. Diese ausgezeichnete Übereinstimmung ist als Beweis dafür anzusehen, daß die elektrische Energie wirklich auf Kosten der angenommenen chemischen Reaktion geliefert worden war, was bei früher konstruierten Elementen keineswegs der Fall gewesen war.

Zum Verständnis des elektrochemischen Reaktionsmechanismus sei darauf hingewiesen, daß das Element auch als Konzentrationselement in bezug auf Sauerstoff aufgefaßt werden kann: Sauerstoff von hohem Druck geht über in Sauerstoff von dem niedern Druck, wie er im Gleichgewicht mit den an der andern Elektrode vorhandenen Partialdrucken von CO und CO_2 steht. Die Wirksamkeit des CO besteht dann darin, daß es eine Konzentrationserhöhung des Sauerstoffs darüber hinaus verhindert, indem es den sich ausscheidenden Sauerstoff sofort zu CO_2 verbrennt; es wirkt also einfach als Reduktionsmittel.

Eine etwas kompliziertere Beziehung zwischen EK und Gleichgewichtskonstanten bietet schließlich ein von Luther und Sammet[1]) behandelter Fall. Für die Reaktion $6\,H^+ + JO_3^- + 5\,J^- \rightleftarrows 3\,J_2 + 3\,H_2O$ wurde auf chemischem Wege als Gleichgewichtskonstante gefunden:

$$K_{25}° = \frac{(H^+)^6 \cdot (JO_3^-) \cdot (J^-)^5}{(J_2)^3} = 2{,}8 \cdot 10^{-47}.$$

[1]) Z. f. Elektroch. **11**, 293. 1905; Z. f. physik. Chem. **53**, 641. 1905.

Obige Reaktion kann man sich nun in folgende Einzelvorgänge zerlegt denken:

$$2\,JO^-_3 + 12\,H^+ + 10\,F\,(-) \rightleftarrows J_2 + 6\,H_2O \qquad (A)$$

$$J^- + 3\,H_2O + 6\,F\,(+) \rightleftarrows JO^-_3 + 6\,H^+ \qquad (B)$$

$$4\,J^- + 4\,F\,(+) \rightleftarrows 2\,J_2 \qquad (C).$$

Eine Summierung der auf der rechten und linken Seite der $\rightleftarrows$ stehenden Glieder in der gewöhnlichen Weise ergibt das ursprüngliche Reaktionsschema.

Sind alle drei Vorgänge in einem Gemenge im Gleichgewicht und denken wir uns in dies Gemenge drei Elektroden hineingesteckt, von denen je eine für einen der drei Vorgänge reversibel ist, so müssen nach den Betrachtungen der späteren Abschnitte die drei Potentialsprünge einander gleich sein. Da letztere nach entsprechender Vereinfachung gegeben werden durch die Gleichungen:

$$\overset{\varepsilon}{A}\ \text{Elektrode-Flüssigkeit} = \overset{\varepsilon_0}{A} + \frac{RT}{10F} \ln \frac{(H^+)^{12} \cdot (JO_3^-)^2}{J_2}$$

$$\overset{\varepsilon}{B}\ \text{Elektrode-Flüssigkeit} = \overset{\varepsilon_0}{B} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{(H^+)^6 \cdot (JO_3^-)}{J^-}$$

$$\overset{\varepsilon}{C}\ \text{Elektrode-Flüssigkeit} = \overset{\varepsilon_0}{C} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(J_2)}{(J^-)^2},$$

so folgt für den Fall ihrer Gleichheit:

$$\overset{\varepsilon_0}{B} - \overset{\varepsilon_0}{A} = \frac{RT}{30F} \ln K$$

$$\overset{\varepsilon_0}{C} - \overset{\varepsilon_0}{B} = \frac{RT}{6F} \ln K$$

$$\overset{\varepsilon_0}{C} - \overset{\varepsilon_0}{A} = \frac{RT}{2F} \ln K.$$

Für den Vorgang A ließ sich eine reversible Platinelektrode, wie näher nachgewiesen wurde, finden; auch ergab sich die Konzentrationen von H^+, JO_3^- und J_2 als erheblich und meßbar, so daß $\overset{\varepsilon_0}{A}$ und damit auch $\overset{\varepsilon_0}{B}$ und $\overset{\varepsilon_0}{C}$ bestimmt werden konnten.

Falls in einem derartigen Fall alle drei Vorgänge an der Elektrode praktisch unendlich schnell verlaufen, d. h. die Elektrode für alle drei umkehrbar ist, so ist es ohne Belang, welchen Vorgang man als potentialbestimmend ansieht.

In analoger Weise wurde die Reaktion $6\,H^+ + BrO_3^- + 5\,Br^- \rightleftarrows 3\,Br_2 + 3\,H_2O$ untersucht; für Chlor konnten die entsprechenden Werte berechnet werden. Es ergab sich:

	Jod	Brom	Chlor
ε^{0c}_{A}	$= + 0{,}894$	$= + 1{,}186$	$= + 1{,}25$
ε^{0c}_{B}	$= + 0{,}802$	$= + 1{,}138$	$= + 1{,}23$
ε^{0c}_{C}	$= + 0{,}345$	$= + 0{,}812$	$= + 1{,}12$

Bei Brom und Jod sind die hier nicht unbedeutenden Flüssigkeitspotentiale, die durch einen Kunstgriff berechenbar gemacht sind, berücksichtigt worden. Temperatur 25° [1]).

Allgemeine Betrachtungen über Oxydations- und Reduktionsvorgänge. Verwertung chemischer Umsetzungen zur Herstellung galvanischer Elemente. Die Akkumulatoren.

Wie aus den bisherigen Betrachtungen erhellt, kann man für elektrische Vorgänge die sogenannten Oxydations- und Reduktionserscheinungen scharf definieren. Man kann sagen, ein Stoff wird oxydiert, wenn er seine positive Ladung vermehrt (bzw. eine positive Ladung aufnimmt) oder seine negative vermindert, und er wird reduziert, wenn er seine negative Ladung vermehrt oder seine positive vermindert. Um eine wirkliche Oxydation, d. h. um eine Mitwirkung des Sauerstoffs, an die man früher stets glaubte, handelt es sich hier vielfach nicht, sondern um einen Wechsel der Ionenladungen. Man hat jedoch den Ausdruck beibehalten.

Nach dieser Definition muß in jedem galvanischen Elemente an der einen Elektrode eine Oxydation, an der anderen eine Reduktion stattfinden. Im Daniellelement tritt an der Zinkelektrode die Oxydation, an der Kupferelektrode die Reduktion ein. Das Ausfällen eines Metalles durch ein anderes, der Vorgang der Substitution, ist in obigem Sinne als ein Oxydations- und Reduktionsvorgang aufzufassen. Die Elemente mit ausgeprägtem Metallcharakter können sich nur als Reduktionsmittel betätigen, da sie nur positive Ionen liefern können und hierbei die Bildung negativer oder das Verschwinden anderer

[1]) Die Behandlung anderer interessanter Fälle siehe bei Abegg, Z. f. Elektroch. **13,** 440. 1907; Fedotieff, Z. f. anorg. Chem. **69,** 22. 1910; Jellinek (Erörterung der technischen Hydrosulfitdarstellung auf der Grundlage theoretischer Betrachtungen), Z. f. Elektroch. **17,** 157 u. 245. 1911; Kovach (Jodcyan), Z. f. physik. Chem. **80,** 107. 1912.

positiver bewirken; sie selbst werden dann oxydiert. Sämtliche Elemente, die negative Ionen bilden, stellen dagegen nur Oxydationsmittel vor. Lösungen können sowohl Oxydations- wie Reduktionsmittel sein, denn sie enthalten positive und negative Ionen und können demnach positive und negative Elektrizität abgeben. Zink fällt aus einer Lösung von Bromkadmium Kadmium aus, wobei die Lösung als Oxydationsmittel wirkt; beim Einleiten von Chlor scheidet sich Brom aus, und die Lösung wirkt als Reduktionsmittel.

In der gleichen Weise kann man die in der Tabelle auf Seite 275 genannten Gemische prüfen, ob man sie, wenn sie in Reaktion treten, als Oxydations- oder Reduktionsmittel anzusehen hat. Es kann nach dem eben Gesagten nicht wunderbar erscheinen, daß ein gelöster Stoff je nach den Umständen als Oxydations- oder Reduktionsmittel wirkt. Dies kann auch der Fall sein, wenn nur ein einzelnes Ion in Reaktion tritt: das zweiwertige Eisenion kann in dreiwertiges und in metallisches Eisen übergehen; es vermag sowohl reduzierend als auch oxydierend zu wirken.

Von Luther[1]) ist hervorgehoben worden, daß, da die Änderung der freien Energie bei isothermen reversiblen Prozessen, unabhängig vom Wege, nur vom Anfangs- und Endzustand abhängt, die zur direkten Überführung der niedrigsten in die höchste Oxydationsstufe nötige Arbeit gleich der Summe derjenigen ist, die man aufwenden muß, um die niedrigste Stufe zunächst zur mittleren und dann zur höchsten zu oxydieren. Da nun die zur reversiblen Oxydation nötige Arbeit durch die zugeführte elektrische Energie gemessen wird, so gilt die Beziehung:

$$(a + b) F \varepsilon = a F \varepsilon_1 + b F \varepsilon_2,$$

wo a und b die einem Grammatom jeweilig zugeführte Anzahl F bedeuten, und ε die EK darstellt, welche zur Oxydation der niedrigsten Stufe in die höchste, ε_1 diejenige, welche zur Oxydation der niedrigsten Stufe in die mittlere und ε_2 diejenige, welche zur Oxydation der mittleren Stufe in die höchste nötig ist. Daraus folgt:

$$\varepsilon = \frac{a \varepsilon_1 + b \varepsilon_2}{a + b};$$

speziell für Eisen, das zwei- und dreiwertige Ionen liefern kann, wird

$$\varepsilon = \frac{2 \varepsilon_1 + \varepsilon_2}{3}$$

[1]) Z. f. physik. Chem. **34**, 488. 1900; **36**, 385. 1901. Die Zahlenwerte sind nach neueren Messungen geändert, siehe die vorstehenden Seiten.

und für Kupfer, das ein- und zweiwertige Ionen bildet,

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

Diese Beziehung sagt aus, daß die EK, die zur Oxydation der niedrigsten Stufe direkt in die höchste erforderlich ist, stets zwischen den EK liegt, welche zur Oxydation der niedrigsten in die mittlere und der mittleren in die höchste erforderlich sind. Es gilt also nicht etwa die Beziehung $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, auf die man im ersten Augenblick verfallen könnte.

Über die Reihenfolge der drei EK kann von vornherein nichts ausgesagt werden; sie hängt von der Natur der Stoffe und außerdem von den Konzentrationen ab. Schalten wir letzteren Einfluß dadurch aus, daß wir alle an der Reaktion beteiligten Stoffe in der Konzentration 1 anwenden, so können zwei typische Fälle eintreten.

I. Der erste liegt beim Eisen vor. Bei Kenntnis zweier Werte können wir offenbar den dritten berechnen. So ist für Eisen

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{0c\,\mathrm{Fe} \longrightarrow \mathrm{Fe^{++}}} = -0{,}71 \text{ Volt},$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{0c\,\text{Elektrode} \longleftarrow \text{Elektrolyt}\ \frac{\mathrm{Fe^{+++}}}{\mathrm{Fe^{++}}}} = +0{,}47 \text{ Volt}$$

gefunden worden; es folgt:

$$\varepsilon = \varepsilon_{0c\,\mathrm{Fe} \longrightarrow \mathrm{Fe^{+++}}} = -0{,}32 \text{ Volt},$$

und die Reihenfolge ist also: ε_1, ε, ε_2; der ε_1 entsprechende Vorgang reduziert am stärksten, der ε_2 entsprechende oxydiert am stärksten.

Stellen wir folgende Kette zusammen:

$$\text{Eisen} \,/\, \mathrm{Fe^{++}} \,/\, \frac{\mathrm{Fe^{+++}}}{\mathrm{Fe^{++}}} \,/\, \text{Platin} \qquad (1)$$

(die negativen Ionen berücksichtigen wir nicht), so ist die Eisenelektrode negativ, die Platinelektrode positiv geladen, und bei der Betätigung des Elementes nehmen Eisen und Fe^{+++} an Menge ab, während Fe^{++} zunimmt. Es tritt also im Element dasselbe ein, was beim direkten Zusammenmischen der drei Stoffe bei gleichen Konzentrationen geschehen würde: Bildung der mittleren Oxydationsstufe auf Kosten der beiden anderen:

$$2\,\mathrm{Fe^{+++}} + \mathrm{Fe} = 3\,\mathrm{Fe^{++}}.$$

Außer Kette (1) können wir noch zwei weitere Ketten durch Kombination der drei Potentialsprünge bilden:

$$\text{Eisen} \,/\, \mathrm{Fe^{++}} \,/\, \mathrm{Fe^{+++}} \,/\, \text{Eisen} \qquad (2)$$

$$\text{Eisen} \,/\, \mathrm{Fe^{+++}} \,/\, \frac{\mathrm{Fe^{+++}}}{\mathrm{Fe^{++}}} \,/\, \text{Platin}. \qquad (3)$$

Auch in diesen Ketten findet bei der Stromlieferung die Bildung der mittleren Oxydationsstufe auf Kosten der beiden anderen statt.

Zwischen diesen drei Ketten bestehen nun interessante Beziehungen. Berechnen wir aus der Kenntnis der Einzelpotentialsprünge ihre EK, so erhalten wir für (1) = 1,18 Volt, für (2) = 0,39 Volt, für (3) = 0,79 Volt. Rechnen wir ferner aus, wieviel F wir durch jedes einzelne Element schicken müssen, um 56 g als Differenz der aufgelösten und abgeschiedenen Eisenmengen in Lösung zu bringen, so finden wir für (1) = 2 F, für (2) = 6 F, für (3) = 3 F.

Wir erhalten also die Energiemenge, die uns der Vorgang: $2\,Fe^{+++} + Fe = 3\,Fe^{++}$ zu liefern vermag, je nach der Anordnung, die wir benutzen, in dreierlei verschiedener Gestalt:

in (1) in der Gestalt 1,18 Volt × 2 F,
in (2) „ „ „ 0,39 Volt × 6 F,
in (3) „ „ „ 0,79 Volt × 3 F.

Das Produkt ist natürlich in allen Fällen dasselbe. Wir haben hier offenbar mit einer richtigen galvanischen Energietransformation zu tun, die sich dadurch auszeichnet, daß nur Transformationsverhältnisse auftreten können, die in ganzen Zahlen ausdrückbar sind. Ob allerdings alle drei Ketten realisierbar sind, ist eine andere Frage[1]).

II. Der zweite typische Fall liegt beim Silber und Kupfer vor. Hier zerfällt, umgekehrt wie beim Eisen, die mittlere Oxydationsstufe freiwillig in die beiden anderen: $Ag_2^+ \rightleftarrows Ag + Ag^+$ und $2\,Cu^+ = Cu + Cu^{++}$. Diese Vorgänge spielen im Silber- und Kupfercoulometer eine beachtenswerte Rolle[2]).

Nachstehendes Element, das sich aber wegen der zu großen Unbeständigkeit der Cuproionen nicht ohne weiteres realisieren läßt:

$$\text{Kupfer} \,/\, Cu^+ \,/\, \frac{Cu^{++}}{Cu^+} \,/\, \text{Platin},$$

müßte also bei seiner Betätigung Cuproionen verschwinden und Cupriionen und metallisches Kupfer entstehen lassen, d. h. der Platinpol müßte negativ, der Kupferpol positiv sein. Die Reihenfolge der EK muß umgekehrt wie beim Eisen sein, nämlich: ε_2, ε, ε_1, was auch tatsächlich der Fall ist, wenn wir uns die auf Seite 263 und 275 für ε, ε_1 und ε_2 gegebenen Zahlen ansehen; jetzt reduziert der ε_2 entsprechende Vorgang am stärksten, während der ε_1 entsprechende am stärksten oxydiert.

---

[1]) Über andere Wertigkeiten vgl. Grube und Gmelin, Z. f. Elektroch. **26**, 459. 1920.

[2]) Bose, Z. f. Elektroch. **13**, 477. 1907.

Charakteristisch für alle derartigen Fälle wie beim Kupfer ist die Erscheinung, daß die mittlere Oxydationsstufe (Cu^{+}) ein stärkeres Oxydationsmittel ist als die höchste Oxydationsstufe (Cu^{++}) und anderseits ein stärkeres Reduktionsmittel als die niedrigste Oxydationsstufe (Cu), und zwar steigt, wenn alles andere gleich bleibt, mit steigender Konzentration die Wirksamkeit der mittleren Oxydationsstufe sowohl als Oxydations- wie als Reduktionsmittel. Man erhält also, was paradox klingt, durch Oxydation von Kupfermetall ein stärkeres Reduktionsmittel (Cu^{+}) und durch Reduktion von Cu^{++} ein stärkeres Oxydationsmittel (Cu^{+}); mit anderen Worten: durch Hinzufügen einer positiven Ladung wird die oxydierende Kraft eines Stoffes und durch Fortnahme einer positiven Ladung die reduzierende nicht unbedingt erhöht.

Denkt man sich schließlich eine Eisenelektrode (für Kupfer gilt dasselbe) in Berührung mit einer Lösung, die Fe^{++} und Fe^{+++} enthält, und zwar in solchen Konzentrationen, daß $\varepsilon = \varepsilon_1$ ist, so sagt man, es herrscht Gleichgewicht an dieser Elektrode. Aus der Luther schen Formel ergibt sich dann unmittelbar die Beziehung $\varepsilon_2 = \varepsilon = \varepsilon_1$; beim Gleichgewicht werden stets alle drei Potentialsprünge einander gleich.

An der Hand der vorstehenden Überlegungen können wir uns über das eigenartige Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds Klarheit verschaffen, eines Stoffes, der sich sowohl als Oxydations- wie als Reduktionsmittel betätigen kann. Im ersten Falle können wir die Reaktion $H_2O_2 \longrightarrow 2\,OH^- + 2\,F\,(+)$ (1) annehmen, im zweiten die Reaktion $H_2O_2 \longrightarrow 2\,H^+ + O_2 + 2\,F\,(-)$ (2). Denken wir uns aus zwei Elektroden in dem gleichen Elektrolyten, von denen die eine für (1), die andere für (2) umkehrbar sei, eine galvanische Kette zusammengesetzt, so erhalten wir eine EK und bei Kurzschluß einen Strom. An beiden Elektroden verschwindet das Superoxyd, an der positiven Elektrode (1) wird es reduziert[1]), und es entstehen OH^-, an der negativen (2) wird es oxydiert unter Bildung von H^+ und Sauerstoff. Da die OH^- und H^+ zu Wasser zusammentreten, so können wir als den Strom liefernden Vorgang die Reaktion $2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$ auffassen, und die EK der Kette ist uns ein Maß für die Arbeit, die wir bei der umkehrbaren Oxydation des Wassers mit Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd aufwenden müssen oder beim umgekehrten Vorgang, dem freiwilligen Zerfall des Superoxyds, gewinnen.

---

[1]) Das Potential an dieser Elektrode nennt man das Oxydationspotential, weil mit der Reduktion des H_2O_2 die Oxydation eines anderen Stoffes verknüpft ist.

Wir können weiterhin sagen, daß das Reduktionspotential (2) eben so viel unter wie das Oxydationspotential (1) über dem Potential liegen muß, welches eine gewöhnliche Sauerstoffelektrode in der gleichen Lösung zeigt, an der wir also nach Seite 272 und 273 folgende Umsetzung sich abspielend denken können: $2\,OH^- + 4\,F\,(+) \rightleftarrows O_2 + 2\,H^+$ (3). Vergleichen wir nämlich (1) und (2) mit (3), indem wir bei (1) die Reaktion von rechts nach links und bei (2) und (3) von links nach rechts vor sich gehen lassen, so sehen wir, daß dieselbe Reaktion, die sich in (3) in einer Stufe vollzieht, in (1) und (2) in zwei Stufen ausgeführt wird. Es muß also, da a und b gleich zwei sind, nach dem früheren gelten:

$$\varepsilon_3 = \frac{2\,\varepsilon_1 + 2\,\varepsilon_2}{4} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

ε_{3h} hat nach Seite 264 den Wert + 1,23 Volt, wenn Sauerstoff von Atmosphärendruck und H^+ in 1 n Konzentration vorhanden sind. Für ε_{2h} hat sich in derselben Lösung und bei Gegenwart von einem Mol H_2O_2 pro Liter aus ziemlich umständlichen Messungen + 0,66 ± 0,03 Volt ergeben; es folgt demnach für ε_{1h} + 1,80 ± 0,03 Volt. Das Wasserstoffsuperoxyd gehört also zu den stärksten aller Oxydationsmittel[1]).

Bei dieser Gelegenheit sei ein Wort über eine zur Entstehung eines elektrischen Stromes notwendige Vorbedingung gesagt[2]). Wir haben gesehen, daß sich in jedem galvanischen Element ein Oxydations- und ein Reduktionsvorgang abspielt. Diese beiden Vorgänge müssen stets räumlich getrennt eintreten. Spielen sie sich an gleicher Stelle ab, so bekommt man keinen Strom. Stecken wir Zink in eine Kupferlösung, so geht am Zink der Oxydations- und der Reduktionsvorgang gleichzeitig vor sich. Die Elektrizitäten haben Gelegenheit sich dort unmittelbar auszugleichen, und damit wird die Möglichkeit genommen, den Ausgleich an anderen Stellen eintreten zu lassen, d. h. einen elektrischen Strom zu bekommen. Deswegen ist — ganz allgemein — eine chemische Reaktion zweier Körper aufeinander nur dann elektrisch verwertbar, wenn dabei erstens Ionen entstehen oder verschwinden, bzw. ihre Ladung ändern und sodann die beiden Stoffe räumlich

---

[1]) Bornemann, Nernst-Festschrift, S. 118. 1912. Daselbst weitere Literaturangaben. Die verschiedene Bezeichnungsweise der Einzelpotentiale ist recht störend.

[2]) Ostwald, Chemische Fernewirkung, Z. f. physik. Chem. 9, 540. 1892. Der Ausdruck „Fernewirkung" ist in gleicher Bedeutung übrigens schon von Schönbein (Poggend. Ann. **43**, 102. 1838) gebraucht worden.

getrennt die Umwandlungen erleiden können. Durch passende Koppelung können allerdings, wie wir bald sehen werden, auch chemische Reaktionen, die sich zwischen Nichtelektrolyten abspielen, elektromotorisch wirksam gemacht werden.

Haben wir etwa Zink in einer Zinksulfatlösung und stecken in die Lösung einen Platindraht, so bekommen wir, wenn wir ihn mit dem Zink metallisch verbinden, nur geringen Strom. Wollen wir das Zink schnell in Auflösung, d. h. in den Ionenzustand übergehen lassen und dadurch einen stärkeren Strom erhalten, so können wir das durch Hinzutun einer Lösung, deren positiver Bestandteil eine geringere Tendenz zur Ionenbildung als Zink hat, zum Platin erreichen, z. B. von Kupferlösung oder einer Säure. Das Hinzutun der Lösung zum Zink direkt würde keinen Strom liefern.

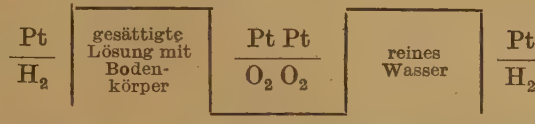
Bei der Herstellung galvanischer Elemente hat man sich vielfach starker Oxydationsmittel zur Erzielung größerer Wirkungen bedient, ohne sich über die Theorie der Erscheinungen im klaren zu sein. So ist das Chromsäureelement viel in Gebrauch: Zink / Chromsäure, bzw. Natriumbichromat mit Schwefelsäure / Kohle. Der wesentliche Vorgang im Element besteht darin, daß an der negativen Zinkelektrode positive Zinkionen entstehen und an der positiven Kohleelektrode nicht mehr Wasserstoffgas entweicht, sondern hochwertige positive Chromionen sich in minderwertige verwandeln, wobei positive Elektrizität an die Elektrode abgegeben wird.

Da das Zink eine ziemlich hohe Tendenz hat, Zinkionen zu bilden, und die hochwertigen Chromionen heftig bestrebt sind, in geringwertige überzugehen, so ist die EK des Elements, die gleich der Summe der beiden Potentialsprünge in diesem Falle ist, ziemlich groß. Weiter ist klar, daß die Kraft allmählich abnehmen muß. Mit der Zeit bilden sich immer mehr Zinkionen, die Konzentration der höherwertigen Chromionen nimmt ab, die der minderwertigen zu, und alle drei Umstände vermindern die EK.

Die energische Oxydation des Zinks, wie man wohl sagt, und die hohe EK des Elements wird also erreicht durch Zusatz des Oxydationsmittels nicht zum Zink, sondern zur Kohle.

Auf ähnliche Weise können wir edle Metalle „auflösen", d. h. in den Ionenzustand überführen. Eine Kette Platin / Chlornatrium / Gold gibt uns keinen Strom, er entsteht jedoch durch Zusatz von Chlorwasser zum Platin, wobei sich das Gold auflöst. Die hohe Tendenz des Chlors, Ionen zu bilden, zwingt das widerstrebende Gold, dasselbe zu tun. Ein Zusatz des Chlors zum Golde würde uns keinen Strom liefern (Platin wird nicht verändert) und das Gold nur sehr langsam oxydieren.

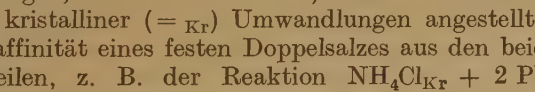
Die freie Energie anderer Vorgänge, z. B. von Lösungsvorgängen, kann man elektromotorisch wirksam machen, indem man sie mit Oxydations- und Reduktionsvorgängen koppelt[1]). So liefert das Doppelelement



einen Strom, der von einer beliebigen gesättigten Lösung über die Sauerstoffelektrode zum reinen Wasser geht. Der Vorgang bei der Betätigung des Elements ist in summa nur die Vereinigung des festen Bodenkörpers mit reinem Wasser zu gesättigter Lösung. Da dieser Vorgang hier umkehrbar geleitet werden kann, so gibt die elektrische Energie ohne weiteres die maximale Arbeitsleistung dieses Vorgangs. Eigentlich dieselben Verhältnisse, nur von anderem Gesichtspunkte aus, haben wir schon früher, insbesondere im Kapitel Konzentrations-Doppelketten (S. 219), betrachtet.

Diese Kette lehrt uns übrigens deutlich, daß die aktive Masse des reinen Wassers und des Wassers in der Lösung nicht gleich ist, wie wir bisher stillschweigend angenommen haben; sie ist proportional dem Dampfdruck. Für verdünnte Lösungen ist der Unterschied und demnach auch die EK sehr klein. Da die aktive Masse sich ändert, so muß sich auch das Produkt von $H^+ \times OH^-$ ändern; denn wenn dies konstant bliebe, dann könnte, falls man obige Kette als Kombination von Wasserstoff/H^+- und Sauerstoff / OH^--Elektroden betrachtet, keine EK auftreten.

In naher Beziehung zu dem soeben Gesagten stehen die Betrachtungen, die Brönsted[2]) über die Ermittlung der Affinität kristalliner ($= _{Kr}$) Umwandlungen angestellt hat. Die Bildungsaffinität eines festen Doppelsalzes aus den beiden festen Bestandteilen, z. B. der Reaktion $NH_4Cl_{Kr} + 2\,PbCl_{2Kr} \longrightarrow NH_4Cl \cdot 2\,PbCl_{2Kr}$ können wir leicht durch Messung der EK folgenden Doppelelements erhalten:



I II

---

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, III. Aufl., S. 450. 1910; Luther, Z. f. Elektroch. **8**, 493. 1902.

[2]) Z. f. Elektroch. **17**, 841. 1911. Z. f. physik. Chem. **77**, 129. 1911; **80**, 206. 1912; **82**, 621. 1913.

Es folgt dies aus der Betrachtung der stromliefernden Vorgänge. In I haben wir, wenn sich das Element allein betätigt und wenn wir die HgClHg-Elektrode als umkehrbare Chlorelektrode betrachten (Seite 211), die Reaktion $2\,Pb + 2\,Cl_2 \longrightarrow 2\,PbCl_{2Kr}$, in II: $2\,Pb + 2\,Cl_2 + NH_4Cl_{Kr} = NH_4Cl \cdot 2\,PbCl_{2Kr}$. Die Differenz der beiden Vorgänge ist nichts weiter als die oben hingeschriebene Doppelsalzbildung.

Das gleiche Resultat erhält man, wie ohne weiteres ersichtlich ist, wenn man an Stelle von Blei umkehrbare Ammoniumelektroden (Seite 274) gebraucht und folgende Kombination bildet:

$$NH_4 \left| \begin{matrix} NH_4Cl_{Kr} \\ \text{und gesättigte Lösung} \end{matrix} \right| HgCl\,Hg - Hg\,HgCl \left| \begin{matrix} NH_4Cl \cdot 2\,PbCl_{2Kr} \\ PbCl_{2Kr} \\ \text{und gesättigte Lösung} \end{matrix} \right| NH_4.$$

Die EK dieses Doppelelements ist gleich der des vorigen, da sich bei seiner Betätigung derselbe stromliefernde Vorgang abspielt.

Will man die Umsetzung $2\,KCl_{Kr} + Na_2\,SO_{4Kr} \longrightarrow 2\,NaCl_{Kr} + K_2SO_{4Kr}$ messen, so kann man dies wiederum durch Herstellung zweier Elemente tun, die zu einem Doppelelement vereinigt werden. Beide Elemente haben umkehrbare Cl- und SO_4-Elektroden. Ihre übrige Zusammensetzung ist aus nachstehendem Schema ersichtlich:

$$Cl \left| \begin{matrix} NaCl_{Kr},\ Na_2SO_{4Kr} \\ \text{und gesättigte Lösung} \end{matrix} \right| S_4O - SO_4 \left| \begin{matrix} KCl_{Kr},\ K_2SO_{4Kr} \\ \text{und gesättigte Lösung} \end{matrix} \right| Cl.$$

Bei der Betätigung des Doppelelements findet obiger doppelter Austausch zwischen den vier leichtlöslichen Salzen statt, vorausgesetzt, daß keine Doppelsalzbildung eintritt, was jedoch tatsächlich der Fall ist. Will man lieber Elektroden verwenden, die in bezug auf die Kationen reversibel sind (Elektroden erster oder dritter Art), so muß man nachstehende Anordnung treffen:

$$Na \left| \begin{matrix} NaCl_{Kr},\ KCl_{Kr} \\ \text{und gesättigte Lösung} \end{matrix} \right| K - K \left| \begin{matrix} Na_2\,SO_{4Kr},\ K_2SO_{4Kr} \\ \text{und gesättigte Lösung} \end{matrix} \right| Na.$$

Der stromliefernde Vorgang und damit auch die EK sind die gleichen wie vorhin.

Während man bei diesen Methoden auf bestimmte von der Zusammensetzung der sich umsetzenden Salze abhängige Elektroden angewiesen ist, kann man sich von dieser Beschränkung durch Zusatz einer sogenannten Additionskomponente freimachen. Die Affinität z. B. der Doppelumsetzung $KNO_{3Kr} + NaClO_{3Kr} \longrightarrow KClO_{3Kr} + NaNO_{3Kr}$ läßt sich durch die Messung der EK folgender Doppelkette ermitteln:

	I		II	
Pb	KNO_{3Kr} $NaNO_{3Kr}$ $NaCl_{Kr}$ $2\,PbCl_2 \cdot KCl$ und gesättigte Lösung	HgCl Hg — Hg HgCl	$KClO_{3Kr}$ $NaClO_{3Kr}$ $NaCl_{Kr}$ $2\,PbCl_2 \cdot KCl$ und gesättigte Lösung	Pb.

Lassen wir I und II sich allein für sich betätigen, so treten folgende stromliefernde Vorgänge ein für vier elektrochemische Äquivalente:

$$\text{I. } 2\,Pb + 4\,HgCl + KNO_3 + NaCl \longrightarrow 2\,PbCl_2 \cdot KCl + NaNO_3 + 4\,Hg.$$

$$\text{II. } 2\,Pb + 4\,HgCl + KClO_3 + NaCl \longrightarrow 2\,PbCl_2 \cdot KCl + NaClO_3 + 4\,Hg.$$

Die Differenz dieser Vorgänge ist die Umsetzung

$$KNO_{3Kr} + NaClO_{3Kr} \longrightarrow KClO_{3Kr} + NaNO_{3Kr}.$$

In diesem Falle spielt KCl, dessen Bildung erst durch Zusatz von NaCl ermöglicht wird, die Rolle der Additionskomponente. KCl addiert sich zu der Elektrodenkomponente $PbCl_2$. Die Anwendung einer derartigen Methode gestattet auch die Umsetzung zwischen Nichtelektrolyten elektromotorisch wirksam zu gestalten.

Die Akkumulatoren. Da die Akkumulatoren heutzutage außerordentlich viel benutzt werden und weit verbreitet sind, so mögen in Kürze noch die chemischen Vorgänge erörtert werden, die sich bei ihrer Betätigung abspielen.

Unter Akkumulatoren oder „Sammlern" versteht man Vorrichtungen, in denen elektrische Energie in Form von chemischer aufgespeichert werden kann, um dann nach Belieben wiederum in Form von elektrischer Energie entnommen zu werden. Man kann schließlich jedes umkehrbare Element als Akkumulator verwenden; wenn wir durch ein gebrauchtes Daniellelement einen elektrischen Strom hindurchschicken, der vom Kupfer durch die Flüssigkeit zum Zink geht, so bringen wir Kupfer in Lösung und scheiden Zink aus, kurz wir speichern elektrische Energie in Form von chemischer auf.

In der Praxis bedient man sich vorzugsweise des Bleiakkumulators[1]). Man stellt ihn her, indem man z. B. zwei Bleiplatten als Elektroden verwendet und sie mit einer besonders präparierten Schicht Bleioxyd oder Bleisulfat bedeckt. Leitet man

[1]) In betreff näherer Einzelheiten über die Herstellung und Behandlungsweise von Akkumulatoren verweise ich auf Heim, „Die Akkumulatoren", Leipzig, Oskar Leiner, und auf Elbs, „Die Akkumulatoren", Leipzig, Johann Ambrosius Barth.

nun einen Strom hindurch unter Verwendung von ca. 20%iger Schwefelsäure als Elektrolyten, so bildet sich an der Eintrittsstelle der positiven Elektrizität in die Schwefelsäure Bleisuperoxyd (bzw. ein Hydrat), an der Eintrittsstelle der negativen metallischer Bleischwamm. Haben wir genügend Elektrizität durchgeleitet, so ist der Akkumulator geladen. Bei der Entladung verwandelt sich sowohl das Bleisuperoxyd wie das metallische Blei wieder in Bleisulfat. Der chemische Vorgang besteht also im wesentlichen darin, daß beim Laden des Akkumulators das an den Elektroden vorhandene Bleisulfat einerseits in Superoxyd, andererseits in metallisches Blei verwandelt wird, und beim Entladen diese beiden Stoffe wiederum Bleisulfat liefern. Die zugehörige chemische Wärmetönung hat nach den Untersuchungen von Streintz[1]) folgenden Wert:

$$PbO_2 + 2\,H_2SO_4\,aq + Pb = 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O + aq + 87000\ cal.$$

Berechnet man aus dieser Wärmetönung unter der Annahme völliger Verwandlung in elektrische Energie die elektromotorische Kraft des Akkumulators, so erhält man 1,885 Volt, was mit dem für verdünnte Schwefelsäure experimentell gefundenen Werte gut übereinstimmt. Aus dieser Übereinstimmung folgt weiterhin, daß die EK von der Temperatur nahezu unabhängig sein muß (S. 179), und auch dies hat Streintz bestätigen können. War es hiernach schon wahrscheinlich, daß der Prozeß in der angegebenen Weise verläuft, so hob die Untersuchung von Dolezalek[2]) jeden Zweifel; er wies nach, daß das gesamte Verhalten des Akkumulators mit der Reaktionsgleichung in Einklang steht; speziell untersuchte er die Abhängigkeit der EK von der Säurekonzentration und stellte fest, daß die auf thermodynamischer Grundlage berechneten Werte vorzüglich mit den experimentell gefundenen übereinstimmten und der Akkumulator demnach (bei geringer Stromdichte) reversibel arbeitet.

Mit diesen Ergebnissen in völliger Übereinstimmung befindet sich die Theorie, die Le Blanc[3]) zuerst mit Hilfe der Vorstellung von den Ionen über die Vorgänge im Akkumulator gegeben hat.

Ist der Akkumulator geladen und zum Gebrauch hergerichtet, so ist die positive Elektrode mit Bleisuperoxyd, die negative mit Bleischwamm bedeckt; zwischen beiden befindet sich Schwefel-

---

[1]) Wiener Monatshefte für Chemie **15,** 285. 1894.

[2]) Wied. Ann. **65,** 894. 1898. „Theorie des Bleiakkumulators". W. Knapp, Halle a. S. 1901; Z. f. anorg. Chem. **51,** 320. 1906. Siehe auch Thibaut, Z. f. Elektroch. **19,** 881. 1913.

[3]) I. Aufl. dieses Buches, S. 223. 1895.

säure. Wir können annehmen, daß PbO_2 in Berührung mit Wasser vierwertige Bleiionen nebst den zugehörigen OH^- bildet, und die vierwertigen Bleiionen bei der Betätigung des Akkumulators in zweiwertige übergehen; dieser Vorgang ist die hauptsächlichste Quelle für die EK des Akkumulators (s. auch Tab. S. 275). Die verbrauchten vierwertigen Bleiionen werden aus dem festen Superoxyd ergänzt; die gebildeten zweiwertigen Bleiionen bleiben nicht in Lösung, sondern treten, da Bleisulfat schwer löslich ist, d. h. das Produkt der Konzentrationen der Pb^{++} und SO_4^{--} einen kleinen Wert hat, mit dem in der Lösung vorhandenen SO_4^{--} zu festem Bleisulfat zusammen.

An der negativen Elektrode geht das metallische Blei in zweiwertige Ionen über, ein Vorgang, der bei geringerem Potentialsprung erfolgt. Auch hier entsteht aus den Pb^{++} und SO_4^{--} festes $PbSO_4$.

Aber nicht nur die Umwandlung des Bleisuperoxyds und des metallischen Bleis in Bleisulfat können wir mit Hilfe der Ionentheorie uns veranschaulichen, sondern wir finden auch eine Erklärung für das allmähliche Sinken der EK eines arbeitenden Akkumulators. Die Größe des Potentialsprunges an der positiven Elektrode hängt ab von der Konzentration der vierwertigen und der zweiwertigen Bleiionen, die des Potentialsprungs an der negativen von der Konzentration der zweiwertigen Bleiionen bei überschüssigem metallischen Blei. Nun verringert sich aber mit der Zeit die Konzentration der vierwertigen, und es steigt die der zweiwertigen Bleiionen, wie aus folgender Überlegung ersichtlich wird: An der Bleisuperoxydelektrode haben wir eine gesättigte Lösung dieses Stoffes, d. h. das Produkt der Konzentrationen der Pb^{4+} und der 4. Potenz der OH^-[1]) hat hier einen konstanten Wert; andererseits müssen aber auch zwischen diesen Ionen und denen der Schwefelsäure bestimmte Beziehungen obwalten, da das Produkt der Konzentrationen der H^+ und OH^- gleich der Dissoziationskonstanten des Wassers ist. Während der Entladung des Akkumulators bildet sich nun einerseits, wie wir vorher gesehen haben, an dieser Elektrode Bleisulfat, andererseits können die aus dem festen Superoxyd sich immer neu bildenden OH^- nicht bestehen bleiben, sondern sie treten mit dem aus der Schwefelsäure stammenden H^+ zu H_2O zusammen. Stetig findet demnach eine Abnahme der H^+ und SO_4^{--} statt; ersteres hat zur Wirkung, daß die Konzentration der OH^- steigen und dadurch wiederum die der Pb^{4+} sich vermindern muß; letzteres bewirkt, daß die Konzentration der

[1]) Weil zu einem Bleiion vier OH^- gehören.

Pb^{++} sich erhöht, denn wir haben ja auch eine gesättigte Bleisulfatlösung, und dieser letzte Vorgang spielt sich außerdem noch an der negativen Elektrode ab. Ist das feste Bleisuperoxyd verbraucht, so fällt die EK äußerst schnell bis zu ganz kleinen Werten.

Ist der Akkumulator entladen, so befinden sich an beiden Elektroden Bleisulfat und damit auch zweiwertige Bleiionen. Der Vorgang beim Laden ist nun einfach der, daß die zweiwertigen Bleiionen an der Elektrode, an der die positive Elektrizität in die Flüssigkeit tritt, in vierwertige, an der anderen Elektrode in metallisches Blei übergehen. Die verbrauchten Pb^{++} werden aus dem festen $PbSO_4$ nachgeliefert, die entstandenen Pb^{4+} treten mit den vorhandenen OH^-, sobald das Produkt dieser beiden Konzentrationen (wegen der Potenz siehe vorher) den zur gesättigten Lösung von Bleisuperoxyd gehörigen Wert erreicht hat, zu letzterem (bzw. einem Hydrat) zusammen. Es verwandelt sich demnach allmählich alles Bleisulfat einerseits in Superoxyd, andererseits in metallisches Blei. Die elektromotorische Gegenkraft des Akkumulators steigt beim Laden an, denn es findet der umgekehrte Vorgang wie beim Entladen statt. Die Konzentration der zweiwertigen Bleiionen nimmt mit der Zeit an beiden Elektroden ab, weil die Konzentration der vorhandenen SO_4^{--} durch das Hinzukommen neuer aus dem festen Bleisulfat allmählich erhöht wird, und die Konzentration der vierwertigen Pb^{4+} nimmt zu, weil die Konzentration der H^+ steigt, die sich in äquivalenter Menge mit den OH^- aus dem nicht dissoziierten Wasser bilden. Die OH^- vereinigen sich mit den entstehenden Pb^{4+} dauernd zu Superoxyd, ihre Konzentration wird in dem Maße geringer werden, als die H^+ an Zahl zunehmen, und je geringer die Konzentration der OH^-, desto größer wird die der Pb^{4+}. Sind nicht mehr genug zweiwertige Bleiionen vorhanden, so tritt an der einen Elektrode die Ausscheidung von Wasserstoffionen, an der anderen die von Hydroxylionen ein, und das Eintreten von reichlicher Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung zeigt an, daß der Akkumulator überladen ist. Um beträchtliche Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung zu erhalten, gehört eben bei den im Akkumulator vorhandenen Verhältnissen (die ausgeschiedenen Gase können sich zu hohen Konzentrationen anhäufen oder, wie man auch sagt, die Elektroden zeigen erhebliche Überspannung) eine etwas höhere EK als zur Ladung des Akkumulators. Bei Platinelektroden tritt in schwefelsaurer Lösung schon unter 2 Volt starke Gasentwicklung auf; wäre dies auch beim Akkumulator der Fall, so würden wir ihn nur unter großem Verlust an elektrischer Energie aufladen können.

Vorstehende Theorie über die Vorgänge im Bleiakkumulator wird wesentlich gestützt durch den von Elbs und Rixon[1]) geführten Nachweis, daß in gebrauchter Akkumulatorensäure verhältnismäßig erhebliche Mengen (bis 0,17 *g* $Pb(SO_4)_2$ im Liter) von vierwertigem Blei (und somit auch von Pb^{4+}) vorhanden sind. Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß der dem Schema $Pb(SO_4)_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2\,H_2SO_4$ entsprechende Gleichgewichtszustand stets in ca. 5 Stunden eintrat, wenn frisch dargestelltes Bleisuperoxyd in Schwefelsäure gerührt wurde. Durch diese nicht unbeträchtliche Menge vierwertigen Bleies erklärt sich auch in plausibler Weise die Selbstentladung der Akkumulatoren: das vierwertige Blei wandert von der Superoxydplatte, an der es stets frisch gebildet wird, zur Bleischwammplatte herüber, an der es reduziert wird.

Es soll nun nicht gesagt sein, daß stets nur der angenommene Vorgang, speziell an der Anode die Bildung vierwertiger, bzw. zweiwertiger Bleiionen bei der Betätigung des Akkumulators stattfindet; es ist auch z. B. das Vorhandensein von PbO_2^{--} (Liebenow) möglich, die reversibel in gewöhnliches PbO_2 übergehen können. Bei der Beschreibung von Gleichgewichtszuständen, z. B. bei Potentialmessungen, ist es gleichgültig, auf welche der im Gleichgewicht verlaufenden Reaktionen die Entstehung der EK zurückgeführt wird. Bei der Beschreibung des Verlaufes einer Elektrolyse muß man aber unbedingt die Reaktion betonen, die der absoluten Menge nach vorwiegt. Welche dies ist, hängt von den betreffenden Reaktionsgeschwindigkeiten ab und muß in den einzelnen Fällen festzustellen versucht werden. Im vorliegenden Falle erscheint es zurzeit sachgemäß, die Pb^{4+} in den Vordergrund zu stellen und nicht die PbO_2^{--}, weil die Konzentration letzterer in saurer Lösung im Verhältnis zu der der ersteren verschwindend ist.

Von Nichtbleiakkumulatoren erweckt in erster Linie der Jungner-Edison-Akkumulator unser Interesse. Nach den Untersuchungen von F. Förster[2]) besteht er im geladenen Zustand aus der Kombination Fe / ca. 4 n KOH/ Ni_2O_3, 1,2 H_2O, und bei der Entladung und Ladung spielen sich folgende Vorgänge ab:

Anodisch:

$$Ni_2O_3,\ 1{,}2\,H_2O + 1{,}8\,H_2O \rightleftarrows 2\,Ni(OH)_2 + 2\,OH^- + 2\,F(+),$$

Kathodisch:

$$Fe + 2\,OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,F(-),$$

---

[1]) Z. f. Elektroch. **9**, 267. 1903.
[2]) Z. f. Elektroch. **14**, 285. 1908; **16**, 461. 1910.

die sich durch folgende Gleichung zusammenfassen lassen:

$$Fe + Ni_2O_3,\ 1{,}2\,H_2O + 1{,}8\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2.$$

Es beteiligt sich also von der Elektrolytlösung nur das Wasser an der Reaktion, während die Alkali m e n g e des Elektrolyten unverändert bleibt, im Gegensatz zum Bleiakkumulator, bei dessen Betätigung die Schwefelsäuremenge sich ändert. Die normale Anfangsspannung ist ca. 1,34 Volt. Für gewisse Zwecke scheint sich dieser Akkumulator im praktischen Gebrauch zu bewähren.

Nach neuesten Versuchen von B a u r[1]) erweist sich die Herstellung eines brauchbaren W a s s e r s t o f f - S a u e r s t o f f - (b z w. L u f t) A k k u m u l a t o r s nicht als ausgeschlossen. Er stellte die Elektroden aus eisernen Drahtnetzen oder Drahtbürsten her, die eine große Oberfläche boten und gleichzeitig oder abwechselnd vom Gas und vom Elektrolyten bespült wurden. Als Elektrolyten wählte er zweckmäßig eine tief schmelzende Mischung von 40 % KOH und 60 % NaOH. Eine solche Kette zeigte bei höherer Temperatur nahezu die theoretisch zu erwartende EK und arbeitete bei annehmbarer Badspannung mit Elektrodenstromdichten von mehreren hundert Amp./m². Andererseits konnte er, wenn er dem Elektrolyten dauernd überhitzten Wasserdampf zuführte, die Anordnung zur bequemen und billigen Wasserelektrolyse benutzen. So wurde bei 325° und einer Badspannung von nur 1,68 Volt eine Elektrodenstromdichte von 1000 Amp./m² erzielt. Der Elektrolyt war in diesem Falle geschmolzenes technisches Aetznatron.

Potentialbildung an den Elektroden. Freiwillige Entwicklung von Sauerstoff und Wasserstoff[2]).

Haben wir irgend eine Elektrode mit den zugehörigen Ionen in wässeriger Lösung, an der ein Potentialsprung stattfindet, so dürfen wir nicht vergessen, daß im Wasser auch H^+ und OH^-, bzw. O^{--} vorhanden sind. Es wird sich eine jede umkehrbare Elektrode, damit Gleichgewicht vorhanden ist, mit Wasserstoff und Sauerstoff derartig beladen müssen, daß die Potentialsprünge Wasserstoff / Wasserstoffionen und Sauerstoff / Sauerstoffionen gleich werden. (Siehe auch die Erörterungen auf Seite 194 und die Anm. Seite 273.) Und zwar müssen im Vakuum bei reinem Wasser, in dem die H^+- und OH^--Konzentrationen gleich sind, wegen des Gleichgewichtes $2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2$ auch die Wasserstoff- und Sauerstoffkonzentrationen einander äquivalent sein.

---

[1]) Helvetica chimica acta **4**, 325. 1921.

[2]) Siehe auch F r e d e n h a g e n , Z. f. anorg. Chem. **29**, 396. 1902.

Dieser Vorgang wird insbesondere bei platinierten Elektroden, die ja für Gase erhebliche Lösungsfähigkeit haben, und bei denen man häufig in kurzer Zeit zu Zuständen gelangen kann, die dem Gleichgewicht entsprechen, von Bedeutung sein. Für eine platinierte Ferri/Ferroelektrode z. B. müssen folgende Reaktionsgleichungen Geltung haben:

$$2\,Fe^{++} + 2\,H^{+} \rightleftarrows 2\,Fe^{+++} + H_2 \text{ und}$$

$$2\,F^{++} + \frac{O_2}{2} \rightleftarrows 2\,Fe^{+++} + O^{--}.$$

Sind die drei- und zweiwertigen Eisenionen in 1 n Konzentration vorhanden, so ist $\varepsilon_{0c} = +\,0{,}47$; daraus folgt, daß bei gegebener O^{--}- und H^{+}-Konzentration die Sauerstoff- und Wasserstoffkonzentrationen in der Elektrode berechenbar sind. Letztere müssen sich natürlich verschieben, wenn sich die Konzentration der H^{+}, bzw. O^{--} bei unveränderten Eisenionenkonzentrationen verschiebt, und zwar gehört, wie eine leichte Überlegung lehrt, stets zu einer hohen Sauerstoffbeladung eine niedere Wasserstoffbeladung und umgekehrt. Nun ist offenbar, daß bei zu hohen Gaskonzentrationen die Gase nicht mehr in der Elektrode bleiben, sondern sich entwickeln werden. Nehmen wir an, daß dies geschieht, wenn Sauerstoff oder Wasserstoff den Druck von einer Atmosphäre hat, so können wir sagen, daß jedes Oxydationsmittel, für das $\varepsilon_c > 0{,}95$ bzw. $\varepsilon_h > 1{,}23$ Volt bei 17° ist, aus einer 1 n H^{+}-Lösung Sauerstoff entwickeln muß, so lange, bis durch Veränderung der in Betracht kommenden Konzentrationen sein Potentialsprung $= 0{,}95$ bzw. 1,23 Volt geworden ist. Denn Sauerstoff von Atmosphärendruck zeigt gegenüber einer 1 n H^{+}-Lösung den Wert 0,95 bzw. 1,23 Volt. Andererseits wird ein Reduktionsmittel, dessen Potentialsprung ε_c, bzw. $\varepsilon_h < -\,0{,}283$, bzw. 0,0 ist, aus einer 1 n H^{+}-Lösung Wasserstoff entwickeln. Daraus sehen wir, daß die Oxydations- bzw. Reduktionsmittel in wässriger Lösung nur in beschränktem Gebiete relativ beständig und der Messung zugänglich sind. Außerhalb dieses Gebietes sind nur vorübergehende Zustände möglich und unsere Formeln nicht anwendbar. Dies gilt z. B. für Lösungen von Persulfaten, die sich unter Sauerstoffentwicklung in Sulfate verwandeln und erst bei sehr geringen Persulfatkonzentrationen das zu ihrer relativen Beständigkeit nötige niedrige Potential erreichen. Wir können nur von einer r e l a t i v e n Beständigkeit sprechen, denn alle Oxydations- und Reduktionsmittel gehen mit den H^{+} und O^{--}, bzw. mit den entsprechenden Gasbeladungen in dem Sinne Umsetzungen ein, daß ihr Elektrodenpotentialsprung immer mehr dem Wert sich nähert, den der Luftsauerstoff gegenüber der Lösung zeigt, weil

dieser in unerschöpflicher Menge vorhanden und seine Konzentration demnach allein unveränderlich ist. Unsere obige Eisenelektrode wird an der Luft nur dann in wirklich stabilem Gleichgewicht sein, wenn wir sie in eine Lösung mit einer derartigen O^{--}- (bzw. OH^-) Konzentration bringen, daß die Luftsauerstoffelektrode in ihr ebenfalls das Potential 0,47 Volt zeigt. Dabei ist vorausgesetzt, daß die in der Elektrode herrschende Wasserstoffkonzentration unverändert bleibt. Da dies aber streng genommen nur der Fall sein würde, wenn der entsprechende Wasserstoffdruck auch in der Atmosphäre vorhanden wäre, was sicherlich nicht der Fall ist, so kommen wir zu dem Schluß, daß wir es niemals mit völligen Gleichgewichtszuständen zu tun haben. Indessen können wir praktisch mit für uns stabilen Verhältnissen rechnen, da sich die Diffusion der Gase aus der Elektrode in die Umgebung, solange ihr Druck den einer Atmosphäre nicht überschreitet, nur sehr langsam vollzieht.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich noch ein anderes wichtiges Resultat. Reduktionsmittel mit $\varepsilon_h < 0{,}0$ Volt werden zwar nicht in 1 n H^+-Lösung mehr beständig sein, können dies aber noch sein in einer weniger H^+-haltigen, also einer OH^--reichen. Denn je niedriger die H^+-Konzentration ist, desto größer wird ja (in negativer Zählung) der Potentialsprung, den Wasserstoff von Atmosphärendruck gegenüber der Lösung zeigt, und desto höher kann auch der des Reduktionsmittels ansteigen, ohne Wasserstoff zu entwickeln. Die einfachste Illustration dazu bieten manche unedle Metalle z. B. Eisen. Eisen in 1 n Lösung zweiwertiger Eisenionen entwickelt, wenn die Lösung neutral, d. h. H^+-arm ist, keinen Wasserstoff, es tut dies jedoch sofort, wenn die Lösung angesäuert, d. h. H^+-reich wird.

Analoges gilt für Oxydationsmittel, d. h. Stoffe mit hohem positiven Potentialsprung; sie sind in sauren Lösungen beständiger als in alkalischen und entwickeln in letzteren viel eher, bzw. lebhafter Sauerstoff als in ersteren.

Bei den vorstehenden Überlegungen ist stets angenommen worden, daß der Potentialsprung solcher Oxydations-, bzw. Reduktionsmittel wie Ferri/Ferrolösung, bei deren Umwandlung H^+ oder OH^- nicht beteiligt sind, unabhängig von der Konzentration dieser Ionen, also in saurer wie alkalischer Lösung gleich ist, vorausgesetzt natürlich, daß ihre eigenen Ionenkonzentrationen ungeändert sind; oder mit anderen Worten, es ist stets die Umkehrbarkeit der Elektroden für die ins Spiel kommenden Vorgänge vorausgesetzt worden. Experimentelle Messungen haben sie (in gewissen Grenzen) bestätigt. Die Größe der Wasserstoff-

bzw. Sauerstoffbeladung ändert sich natürlich, wie vorhin auseinandergesetzt, entsprechend der Änderung der H^+- bzw. OH^--Konzentrationen.

Ist die Möglichkeit vorhanden, daß sich noch weitere Reaktionen an der Elektrode abspielen, wie sie z. B. durch den Zusatz von Jod geschaffen wird, und ist die Elektrode auch für diese Vorgänge umkehrbar, so wird beim Gleichgewicht der Potentialsprung Jod/Jodionen gleich den beiden vorher betrachteten sein müssen. Kennt man die Normalpotentiale für die einzelnen Reaktionen, so kann man ganz interessante Berechnungen anstellen, z. B. die Frage beantworten, wie das Verhältnis der Fe^{++} und Fe^{+++} ist, die in einer an J^- 1 n und an Jod gesättigten Lösung nebeneinander bestehen können[1]).

Wenn wir wollen, können wir also sämtliche galvanische Ketten, insbesondere die mit platinierten Elektroden, als Sauerstoff- oder Wasserstoffkonzentrationsketten auffassen. Allerdings ist zu beachten, daß die Elektroden keineswegs für alle Vorgänge (namentlich bei stärkeren Strömen) umkehrbar sind, und daß es häufig einer besonderen Untersuchung darüber bedarf, wie der Strom zustande kommt und welcher Vorgang (bzw. welche Vorgänge) dabei maßgebend ist. Die hierbei zu beachtenden Gesichtspunkte sind schon auf Seite 274 dargelegt worden; in dem Kapitel Elektrolyse und Polarisation werden wir nochmals darauf zurückkommen.

Manche Potentialsprünge lassen sich schlecht messen, weil die in Betracht kommende Reaktion an der Elektrode zu langsam verläuft. Man kann die Messung mitunter ermöglichen durch Zusatz geringer Mengen eines Stoffes mit verschiedenen Oxydationszuständen, eines sogenannten „Potentialvermittlers", wie er von Jod/Jodion und Ferroion/Ferriion dargestellt wird. So ist bei Benutzung einer Platinelektrode der Potentialsprung einer Chromi/Chromatlösung schwer festzustellen wegen der Langsamkeit der Umsetzung $CrO_4^{--} + 8\,H^+ + 3\,F\,(—) \rightleftarrows Cr^{+++} + 4\,H_2O$. Durch Zusatz von etwas Eisensalz wird die Schwierigkeit behoben. Das Verhältnis $\frac{Fe^{+++}}{Fe^{++}}$ stellt sich so ein, daß der zugehörige Potentialsprung gleich dem von Chromi/Chromat wird. Da aber die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges $Fe^{+++} + F\,(—) \rightleftarrows Fe^{++}$ an der Platinelektrode größer ist, so ist letztere jetzt weniger polarisierbar (für schwache Ströme) geworden[2]).

---

[1]) Näheres bei Abegg, Z. f. Elektroch. **9**, 569. 1903 und Luther, ibidem **13**, 289. 1907.

[2]) Luther, Z. f. physik. Chem. **36**, 400. 1901; **46**, 795. 1903; Z. f. Elektroch. **13**, 289. 1907.

Schließlich sei bemerkt, daß durch Zusatz eines Reduktionsmittels zu einem Oxydationsmittel, z. B. von Ferrosulfat zu Chromsäure, ein Anstieg des Oxydationspotentials als möglich erscheint infolge Bildung von Eisenperoxyd.

Zwitterelemente.

Trotzdem wir bisher von Stoffen gesprochen haben, die nur positive Ionen zu liefern imstande sind, wie die Metalle, oder von solchen, die stets negative geben, wie Sauerstoff, ist die Frage nicht unberechtigt, ob ein Stoff nicht in Form positiver und negativer Ionen vorkommen kann.

Im Jahre 1900 sagte ich in der zweiten Auflage dieses Lehrbuches folgendes: „... es scheinen sogar manche Anzeichen dafür zu sprechen, daß tatsächlich solche Fälle vorkommen. Elektrolysieren wir eine Lösung von seleniger Säure oder Selensäure, so erhalten wir an der Kathode eine Fällung von metallischem Selen, was das Vorhandensein positiv geladener Selenionen wahrscheinlich macht. Betrachten wir dagegen eine Lösung von Selenwasserstoff, bzw. Selennatrium, so werden wir zu der Annahme negativ geladener Selenionen geführt. Bei Schwefel und Tellur liegen die Verhältnisse ähnlich, und daß z. B. die Halogene unter allen Umständen nur negative Ionen liefern, darf auch nicht als völlig sicher betrachtet werden."

Verwandt mit dieser Frage ist die andere, ob nämlich dasselbe Element unter dem Einfluß des elektrischen Stromes sowohl anodisch wie kathodisch elektromotorisch wirksam in Lösung gehen kann[1]). Durch ihre Beantwortung wird entschieden, ob zwischen den anodisch wirksamen Elementen, die gewöhnlich als Metalle bezeichnet werden, und den kathodisch wirksamen eine scharfe Scheidung oder ein allmählicher Übergang stattfindet. Tatsächlich ist das letztere der Fall; das prägnanteste Beispiel bildet das Tellur. Stellen wir uns eine völlig symmetrische Anordnung in der Weise her, daß wir zwei Tellurelektroden in Kalilauge von beliebiger Konzentration tauchen, und leiten wir einen Strom hindurch, so bemerken wir an keiner Elektrode eine Gasentwicklung. Beide Elektroden lösen sich, die Anode unter Bildung einer farblosen, Schlieren gebenden Lösung von tellurigsaurem Kalium, die Kathode unter Bildung einer roten Lösung von Tellurkalium, die bei Gegenwart von Luft graues metallisches Tellur ausscheidet. Andere Elemente wie Antimon, Arsen, Selen, Jod zeigen unter bestimmten Umständen ebenfalls die Fähigkeit,

[1]) Le Blanc, Z. f. Elektroch. **11**, 813. 1905; **12**, 649. 1906; Le Blanc und Reichinstein **15**, 261, 1909.

anodisch und kathodisch in Lösung zu gehen. Daß auch gewisse Leitfähigkeitserscheinungen auf die Möglichkeit einer Spaltung der Halogene in positive und negative Ionen hinweisen, ist schon auf Seite 138 gesagt worden.

Neuerdings ist von Nernst und Moers [1]) gezeigt worden, daß sogar der Wasserstoff als negatives Ion auftreten kann: bei der Elektrolyse von geschmolzenem Lithiumhydrid LiH scheidet sich Lithium an der Kathode, Wasserstoff jedoch an der Anode ab.

Auffallend ist die Tatsache, daß hochwertige positive Ionen eine ausgesprochene Neigung haben, komplexe Säureanionen zu bilden; S^{6+} können wir z. B. in freiem Zustande nicht nachweisen. Zur Erklärung muß man annehmen, daß jene hochwertigen Ionen auf den negativ geladenen Sauerstoff des Wassers eine solche elektrostatische Anziehung ausüben, daß sie denselben unter Abstoßung des Wasserstoffs in ihre unmittelbare Nähe zwingen, um sodann als Zentralatom eines Säureanions zu fungieren (vgl. S. 111).

Schließlich müssen wir noch mit einigen Worten auf die bemerkenswerten Schlüsse zu sprechen kommen, zu denen Reichinstein [2]) bei Fortführung der Untersuchungen über den amphoteren Charakter des Tellurs gekommen ist. Zunächst ermittelte er die Normalpotentiale ε_{0h} des Tellurs als Metall und als Metalloid bei Zimmertemperatur: $Te/Te^{++++} = + 0{,}558$[3]) Volt, $Te/Te_2^{--} = -0{,}827$. Diese beiden Potentialsprünge kann man zu einer Kette mit zwei Tellurelektroden zusammenstellen, bei deren Betätigung sich die Reaktion $Te^{++++} + 2\,Te_2^{--} \longrightarrow 5\,Te$ abspielt und deren EK gleich der Differenz obiger Werte = 1,385 Volt ist. Diese EK nennt Reichinstein das Polaritätspotential des Tellurs und sieht in ihm ein direktes Maß der Gesamtaffinität des Elementes. Er kommt zu der Auffassung, daß dieses Polaritätspotential eines Elementes mit seiner Stellung in der Voltaschen Spannungsreihe nichts zu tun hat, daß vielmehr alle chemischen Elemente, welche sich in einem Abteil einer vertikalen Gruppe des periodischen Systems der Elemente befinden, den gleichen Wert des Polaritätspotentials haben. Dabei sind gleiche Wertigkeitsstufen und entsprechende Ionengrößen vorausgesetzt. Kennt man den Wert des einen Normalpotentials eines Elementes, so kann man die Richtung, in der der Wert des andern liegt, unmittelbar angeben.

---

[1]) Z. f. Elektroch. **26,** 323. 1920. Z. f. anorg. Chem. **113,** 179. 1920.

[2]) Z. f. physik. Chem. **97,** 257. 1921.

[3]) Die Richtigkeit der Annahme, unter der dieser Wert abgeleitet ist, erscheint zweifelhaft; doch spielt dies für die weiteren Betrachtungen keine Rolle.

Der experimentellen Bestimmung beider Normalpotentiale scheinen sich allerdings bei fast allen Elementen bisher unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg zu stellen.

VIII.

Elektrolyse und Polarisation[1]).

In den vorstehenden Kapiteln haben wir uns nur mit elektromotorisch wirksamen Elektroden beschäftigt und auch an ihnen vorzugsweise unsere Aufmerksamkeit der Größe der Potentialsprünge und ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren bei (praktischer) Stromlosigkeit zugewandt. Es fehlt uns noch eine zusammenhängende Betrachtung der Vorgänge bei Stromdurchgang, sowie die Erörterung der Erscheinungen, die an unangreifbaren Elektroden, wie Platin, Gold, Kohle usw. stattfinden.

Bei allen Elektrolysen kann man die Beobachtung machen, daß in mehr oder minder starkem Maße eine elektromotorische Gegenkraft auftritt; an jeder Elektrode wird die vor Stromdurchgang vorhandene Potentialdifferenz geändert, und diese Änderung bezeichnen wir mit dem Namen „Polarisation". Besonders deutlich tritt sie an unangreifbaren Elektroden ein. Nehmen wir zwei in Salzsäure tauchende Platinelektroden, durch die wir einen Strom hindurchschicken, so erleidet die EK des elektrolysierenden Stromes eine deutliche Schwächung; ja wenn sie nicht groß genug ist, findet bald praktisch überhaupt kein Stromdurchgang statt. Unterbrechen wir den Primärstrom und verbinden die beiden Elektroden unter Einschaltung eines Galvanometers, so wird von diesem ein dem Primärstrom entgegengerichteter Strom angezeigt, der schnell schwächer und schwächer wird und „Polarisationsstrom" heißt.

Für einen Stromkreis, in dem eine bestimmte EK E_1 und obige Polarisationszelle vorhanden sind, hat das Ohmsche Gesetz die Gestalt:

$$J = \frac{E_1 - E_2}{W},$$

wo E_2 die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation, W den Gesamtwiderstand des Kreises und J die Stromstärke bedeuten. Nebenbei sei bemerkt, daß auch bei Gasentladungen eine elektromotorische Gegenkraft aufzutreten scheint[2]).

---

[1]) Zum Lesen sei der Vortrag von Krüger, Über galvanische Polarisation (Z. f. Elektroch. **16,** 522. 1910), empfohlen, der das Problem allerdings mehr vom mathematisch-physikalischen Standpunkt aus betrachtet. Daselbst finden sich zahlreiche Literaturangaben.

[2]) Rumpf, Ann. d. Phys. (4) **59,** 1. 1919.

Methoden zur Bestimmung der Polarisation. Da, wie schon erwähnt wurde, die elektromotorische Kraft der Polarisation keine konstant bleibende Größe darstellt, sondern nach Wegnahme der „primären" elektromotorischen Kraft ihren Wert schnell ändert, so bestimmt man jene zweckmäßig, während diese in Tätigkeit ist. Figur 29 veranschaulicht ein Verfahren, dessen man sich zur Messung bedienen kann[1]).

1, 2, *a*, 1 ist der eine Stromkreis, 2, *e*, *b*, *a*, 2 der andere. 1 ist eine Elektrizitätsquelle, 2 die Polarisationszelle, *e* ein Kompensationselektrometer, *b* eine elektromotorische Kraft, die man kennt und beliebig ändern kann, *a* ein Stimmgabelunterbrecher oder ein durch einen Motor betriebener Stromunterbrecher. Die Anordnung ist so getroffen, daß durch *a* abwechselnd der erste Stromkreis geschlossen und gleichzeitig der zweite unterbrochen, sodann der zweite geschlossen und gleichzeitig der erste unterbrochen wird usw. Dadurch erreicht man, daß praktisch beide

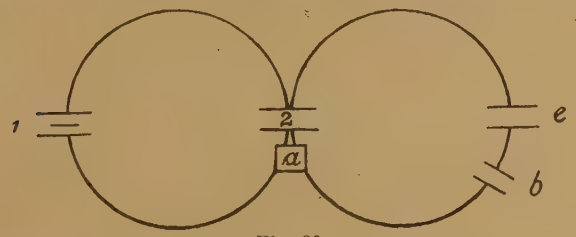


Fig. 29.

in Tätigkeit sind, ohne jedoch einander zu stören, und daß man die elektromotorische Kraft der Polarisation demnach unter Umständen mißt, die so beschaffen sind, als ob der erste Stromkreis dauernd geschlossen wäre. Man hat nun *b* so lange zu ändern, bis das Elektrometer keinen Ausschlag mehr zeigt; dann ist *b* der gesuchte Wert.

Um die Polarisation jeder einzelnen Elektrode zu messen, bedient man sich der Fuchsschen Methode, etwa in folgender Anordnung (Fig. 30); ein Doppel-U-Rohr ist mit dem Elektrolyten *e* gefüllt, dessen Polarisation untersucht werden soll. *a* und *b* sind zwei Elektroden, die mit einer Elektrizitätsquelle *Q*, die den polarisierenden Strom liefert, mit oder ohne Stromunterbrecher in Verbindung stehen. Soll nun der zwischen *b* und *e* vorhandene Potentialsprung gemessen werden, so hängt man bei *c* den mit Chlorkaliumlösung gefüllten Glasansatz der Normalelektrode (S. 261) *N* in den Elektrolyten *e* hinein — oder man führt die Mündung der Hilfselektrode in Form einer mit dem Elektrolyten *e*

[1]) Le Blanc, Z. f. physik. Chem. **5**, 469. 1890.

gefüllten Kapillare dicht an die zu messende Elektrode, wodurch man die Möglichkeit gewinnt, einzelne Stellen gesondert zu untersuchen (Tastelektrode) — und verbindet *b* mit dem aus dem Quecksilber der Normalelektrode herausführenden Platindraht, unter Einschaltung von *M*. Dadurch hat man ein Element, bestehend aus zwei Elektroden und zwei Elektrolyten, gebildet; eine in *M* vorhandene Meßvorrichtung lehrt uns die elektromotorische Kraft dieses Elementes kennen, woraus man dann bei Kenntnis des Potentialsprunges der Normalelektrode unter eventueller Berücksichtigung der an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten vorhandenen Potentialdifferenz den zwischen *b* und *e* vorhandenen Potentialsprung erfährt. Analog hat man zu verfahren, wenn man den zwischen *a* und *e* wissen will. Um nicht die Messung zu fälschen, muß man sich davor hüten, daß ein Teil des in der Flüssigkeit durch den polarisierenden Strom hervorgebrachten Potentialabfalles in den mit der Hilfselektrode gebildeten Nebenstromkreis hineinkommt.

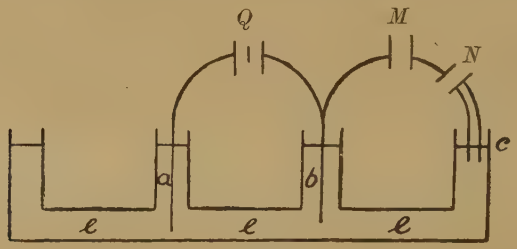


Fig. 30.

Sehr bequem kann man den zeitlichen Verlauf der Polarisation mit Hilfe des Oszillographen verfolgen. Der wichtigste Bestandteil des von Siemens & Halske gelieferten Apparates[1]) ist die Meßschleife, d. i. ein aperiodisch anzeigendes Galvanometer mit hoher Eigenschwingung, das Änderungen von Stromstärken zu beobachten gestattet, die in Zeiträumen größer als $^1/_{12000}$ Sekunden erfolgen. Die Versuchsanordnung ist kurz folgende: im Hauptstromkreis befindet sich die zu untersuchende elektrolytische Zelle, etwa $Cu/CuSO_4$-Lösung/Cu, von den Elektroden führen zwei Zuleitungsdrähte zu den Enden der Meßschleife, die also im Nebenstromkreis liegt. In beide Stromkreise wird noch je ein regulierbarer induktionsfreier Widerstand eingeschaltet.

[1]) Näheres bei Le Blanc, Die EK der Polarisation und ihre Messung mit Hilfe des Oszillographen; Abhdlgn. d. Deutschen Bunsen-Gesellschaft Nr. 3. 1910. W. Knapp, Halle a. S.

Schicken wir nun beispielsweise durch den Hauptstromkreis einen kurzen Stromstoß mit konstanter EK, so wird sich zwischen den beiden Elektroden, falls keine Polarisation auftritt, eine Spannung einstellen, die lediglich von der Größe des Ohmschen Widerstandes der Zelle abhängt. Falls letzterer während des Stromstoßes konstant bleibt, wird auch die Spannung konstant bleiben, und da diese bei konstantem Widerstande des Nebenstromkreises für die in ihm herrschende Stromstärke maßgebend ist, so muß auch letztere und damit der Ausschlag des Galvanometers während des ganzen Stromstoßes konstant sein. Nach seiner Beendigung geht der Galvanometerzeiger unmeßbar schnell in die Ruhelage zurück. Beleuchten wir den Galvanometerspiegel, werfen den reflektierten Lichtstrahl auf eine rotierende Trommel und fixieren ihn dort photographisch, so wird der Stromstoß durch eine gerade Linie wiedergegeben, die in einem gewissen Abstande parallel zur Nullinie verläuft; letztere erhält man durch Photographieren des Galvanometerspiegels bei Stromlosigkeit. Der Abstand der beiden Linien ist proportional der Stromstärke im Nebenstromkreis und, da der Widerstand konstant ist, auch der Spannung zwischen den beiden Elektroden der Versuchszelle. Nach Eichung kann man die Spannung direkt in Volt erhalten.

Tritt jedoch Polarisation ein, so wird die Spannung zwischen den Elektroden während des Stromstoßes mehr oder weniger schnell ansteigen, und die Photographie wird uns keine der Nullinie parallele Linie, sondern eine von der Nullinie sich entfernende Kurve aufweisen. Nach Beendigung des Stromstoßes erhalten wir auch kein Zurückschnellen des Galvanometers in die Ruhelage, sondern eine Kurve, die sich mehr oder weniger schnell, entsprechend dem Abklingen des Polarisationsstromes, der Nullinie nähert. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß uns eine solche Anordnung in den Stand setzt, die in sehr kleinen Zeiträumen sich vollziehenden Spannungsänderungen an beiden Elektroden oder, bei Benutzung einer unpolarisierbaren Elektrode, an einer einzelnen zu verfolgen.

Allgemeine Theorie über den Verlauf elektrochemischer Reaktionen und die dabei auftretenden Polarisationen. Passivitätserscheinungen. Legen wir die Nernstsche Formel $E = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P}{p}$ zugrunde, und nehmen wir an, daß sie nicht nur auf Gleichgewichtszustände, sondern auf jeden beliebigen variabeln Zustand, sofern er nur umkehrbar ist, angewandt werden kann, und durch sie allein der Potentialsprung an einer Elektrode

dargestellt wird, so darf ein Auftreten der Polarisation nur durch eine Änderung von p bzw. P bedingt sein. Schließen wir eine Änderung von P aus, indem wir etwa bei konstanter Temperatur Metallelektroden benutzen, so wird nur eine Änderung von p oder, da der osmotische Druck von der Konzentration der Lösung abhängt, nur eine Änderung der letzteren für die Änderung des Elektrodenpotentialsprungs maßgebend sein dürfen. Wir wollen zunächst ein wenig weiter ausholen und dann auf Einzelheiten eingehen.

Von Stefan[1]) ist zuerst der Gedanke ausgesprochen worden, daß der Vorgang der Verdampfung und der Auflösung vielleicht in der Weise zu deuten sei, daß sich unmittelbar an der Oberfläche der Flüssigkeit, bzw. des festen Körpers stets gesättigter Dampf, bzw. gesättigte Lösung befinde und die Verdampfungs-, bzw. Lösungsgeschwindigkeit lediglich abhängig sei von der Diffusionsgeschwindigkeit des gesättigten Dampfes, bzw. des gelösten Stoffes in die Umgebung. Zu einem analogen Schluß kamen später, augenscheinlich ohne Kenntnis der Stefan schen Arbeit, Noyes und Whitney[2]) bei Untersuchung der Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper; diese erwies sich als proportional der Differenz der Konzentrationen der gesättigten und der angewandten Lösung.

Die für diese beiden Spezialfälle aufgestellte Theorie ist dann von Nernst[3]) verallgemeinert und auf viele chemische Reaktionen, die sich in heterogenen Systemen abspielen, angewandt worden. Stellt sich an der Grenzfläche zweier miteinander reagierender Phasen das Gleichgewicht sehr rasch her, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit nur durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der sich die Konzentrationsunterschiede zwischen der Grenzfläche und dem Phaseninnern durch Diffusion ausgleichen. Schafft man durch Rühren übersichtliche Verhältnisse, indem man das Konzentrationsgefälle auf eine gewisse Schichtdicke (d) beschränkt, so muß die Reaktionsgeschwindigkeit $= \frac{D \cdot O}{d}(C - c)$ sein, wo O die Grenzfläche, D den Diffusions-

---

[1]) Ber. d. k. k. Akad. d. Wiss. in Wien; Math.-naturw. Klasse Bd. **98**, Abt. II a. November 1889. Wied. Ann. **41**, 725. 1890. Eine experimentelle Bestätigung bez. der Verdampfungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten liefern Le Blanc und Wuppermann, Z. f. physik. Chem. **91**, 143. 1916. Noch unveröffentlichte Versuche an festen Stoffen lehren jedoch, daß die Verhältnisse auch anders liegen können. Siehe auch Rie, Ann. d. Physik (4) **63**, 759. 1920.

[2]) Z. f. physik. Chem. **23**, 689. 1897.

[3]) Z. f. physik. Chem. **47**, 52. 1904.

koeffizienten und $C - c$ die in Betracht kommende Konzentrationsdifferenz bedeuten; d ist von Rührgeschwindigkeit, Temperatur, Lösungsmittel abhängig.

Aus dieser Theorie lassen sich interessante Konsequenzen ziehen[1]). Die Auflösungsgeschwindigkeit eines Stabes fester Benzoesäure in reinem Wasser wird bei gegebener Oberfläche, Temperatur und Rührgeschwindigkeit proportional dem Produkt des Diffusionskoeffizienten und der Konzentration der gesättigten Lösung $= k \cdot D \cdot C$ sein, wo k eine Konstante ist; c ist ja im vorliegenden Falle gleich Null. Nehmen wir nun einen Stab irgendeines schwer löslichen Metalloxydes oder Hydroxydes mit gleicher Oberfläche und wenden in einer gesättigten Benzoesäurelösung die gleiche Rührgeschwindigkeit an, so wird (abgesehen von sekundären Störungen wie Rückdiffusion des gebildeten benzoesauren Salzes) diese Auflösungsgeschwindigkeit der der Benzoesäure in reinem Wasser gleich sein müssen $= k \cdot D \cdot C$, und es werden demgemäß in gleicher Zeit eine gleiche Anzahl Grammäquivalente in Lösung gehen. Denn im vorliegenden Falle haben wir an der Oberfläche des festen Körpers stets eine gesättigte Schicht von gelöstem Oxyd, d. h. eine Schicht von OH^- in geringer Konzentration infolge der Schwerlöslichkeit des Oxyds. Die hinzudiffundierende Benzoesäure wird an der Oberfläche völlig neutralisiert, d. h. praktisch bis zur Konzentration Null gebracht, und für die Auflösungsgeschwindigkeit ist also nur maßgebend der Diffusionskoeffizient der Benzoesäure D, von dem wir annehmen wollen, daß er durch das gebildete benzoesaure Salz nur unwesentlich geändert wird, und die Konzentration der gesättigten Lösung C (abgesehen von der Konstanten k).

Offenbar wird nichts Wesentliches geändert, wenn wir an Stelle des Oxydstabes einen gleich großen Stab eines unedlen Metalls z. B. von Zink stellen; die Konzentration der H^+ an seiner Oberfläche wird sofort so klein, daß wir sie praktisch gleich Null setzen können, und eine weitere Auflösung des Metalls kann dann nur stattfinden, indem neue H^+ an dem Stabe erscheinen. Das ist aber nur möglich durch Herankommen der Benzoesäure an das Metall, und dessen Auflösungsgeschwindigkeit wird also abhängen von der Diffusionsgeschwindigkeit der Säure zu seiner Oberfläche[2]), wo den H^+ die Ladung genommen wird, Zn^{++} entstehen und gasförmiger Wasserstoff entwickelt wird.

---

[1]) Über die experimentelle Bestätigung siehe E. Brunner, Z. f. physik. Chem. **47,** 56. 1904; Nernst und Merriam **53,** 235. 1905; Widerspruch erhebt Wildermann **66,** 445. 1909.

[2]) Die Betrachtung gilt nicht mehr, wenn das Metall so unedel ist, daß es auf reines Wasser merklich einwirkt.

Bei diesen Betrachtungen ist, wie vorhin angedeutet, vorausgesetzt, daß die einfache Aufnahme oder Abgabe elektrischer Ladungen durch einen Stoff an der Grenzfläche zwischen metallischen und elektrolytischen Leitern, sowie auch diejenigen Vorgänge, welche im Übertritt durch eine Grenzfläche ohne elektrische Veränderung bestehen, so rasch verlaufen, daß stets Gleichgewicht an der Grenzfläche herrscht. Gleichgültig ist, ob die Stoffe in eine andere Phase übertreten — elektrolytische Abscheidung und Auflösung — oder ob im Elektrolyten gelöste Stoffe in andere gelöste übergehen — eigentliche elektrolytische Oxydation und Reduktion.

Wir können noch einen Schritt weiter gehen: Legen wir an Stelle des Stabes im vorigen Beispiel eine beliebige unangreifbare Elektrode von derselben Form und Größe bei gleichen übrigen Bedingungen und erteilen ihr ein so großes Kathodenpotential, daß die Konzentration der H^+ unmittelbar an ihrer Oberfläche sehr klein wird, so ist der Strom, der nur durch Entladung der H^+ passieren kann, der Menge der durch Diffusion der Säure und durch elektrolytische Überführung nachgelieferten H^+ äquivalent. Die Überführung der H^+ können wir ausschalten, indem wir Lösungen mit genügendem Salzüberschuß nehmen; dann muß die Reaktionsgeschwindigkeit, d. i. die Stromstärke, genau entsprechen der Auflösungsgeschwindigkeit des Oxydstabes in derselben Säurelösung. Die Stromstärke wird also nach Erreichung eines bestimmten Kathodenpotentials praktisch konstant bleiben, unabhängig von einer weiteren Steigerung des letzteren (innerhalb gewisser Grenzen, solange nicht ein neuer Vorgang einsetzt). Dieser Zustand tritt, wie schon angedeutet, ein, wenn die Konzentration der H^+ an der Kathode so gering geworden ist, daß ein größeres Diffusionsgefälle und damit eine größere Stromstärke praktisch nicht mehr eintreten können.

Dieselben Verhältnisse müssen wir an allen Elektroden antreffen, an denen während der Elektrolyse eine Verarmung des reagierenden Stoffes, des Depolarisators, eintritt und lediglich die Diffusion des letzteren für den Potentialsprung ausschlaggebend ist.

Besonders einfach liegt der Fall, wenn wir eine kleine rotierende Metallkathode betrachten, die in eine zugehörige, mit einem Überschuß von Alkalisalz versetzte Metallsalzlösung taucht, z. B. Ag/Lösung von $AgNO_3 + KNO_3$, und der eine große, also unpolarisierbare Silberelektrode gegenübergestellt ist. Trägt man in einem Koordinatensystem die Stromstärke als Ordinate und die angelegte Spannung als Abszisse auf, so erhält man, wenn man stets den stationären Zustand abwartet, beistehende Kurve

(Fig. 31; vgl. Fig. 9 auf S. 27), die als „Stromspannungskurve“ bezeichnet wird[1]). Bereits bei 0,1 Volt ist der konstante Endwert der Stromstärke, der „Grenzstrom“, nahezu erreicht; seine absolute Größe ist von der ursprünglichen Konzentration der Lösung und von der Rührgeschwindigkeit abhängig.

Die experimentellen Messungen ergaben in einigen Fällen, bei Brom/Bromkalium-, Jod/Jodkalium-, Silber/Silbernitratelektroden, sogar quantitative Bestätigung der entwickelten Anschauungen; in vielen anderen Fällen zeigte sich jedoch, daß der Anstieg der Stromstärke mit steigender Spannung viel langsamer, als zu erwarten, stattfand, der konstante Endwert der Stromstärke, der Grenzstrom, überhaupt nicht eintrat oder wenigstens aus den Diffusionsgrößen nicht mehr berechenbar war und die

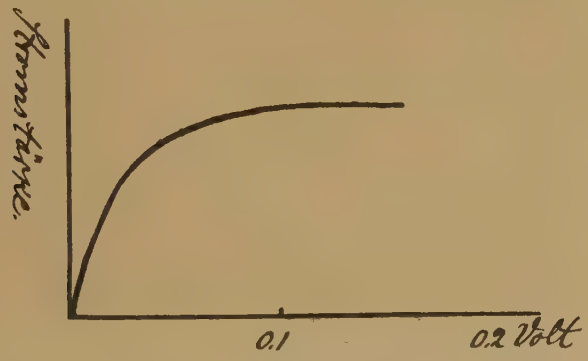


Fig. 31.

Rührgeschwindigkeit auf die Stromstärke einen nur geringen oder gar keinen Einfluß hatte[2]). Namentlich organische Depolarisationsmittel, wie Nitrobenzol, Chinhydron usw. zeigten ein solches Verhalten in ausgesprochenem Maße.

Eine Erklärung für diese Abweichung finden wir in dem Umstand, daß bei diesen Elektrodenvorgängen nicht nur die Aufnahme und Abgabe elektrischer Ladungen, sondern außerdem noch rein chemische, langsam verlaufende Reaktionen stattfinden. Bleiben wir bei dem Beispiel: schwefelsaure Chinon-Hydrochinonlösung, in der eine Platinelektrode steckt, so müssen wir annehmen, daß bei der Elektrolyse der Elektrodenvorgang darin besteht, daß an der Elektrode Wasserstoff-, bzw.

---

[1]) Weitere Einzelheiten bei Eucken, Z. f. physik. Chem. **59**, 72. 1907.

[2]) Siehe auch Haber und Ruß, Z. f. physik. Chem. **47**, 257. 1904.

Hydroxylionen entladen werden und das gebildete Gas mit Chinon, bzw. Hydrochinon reagiert. Potentialbestimmend ist aber dann (bei konstanter H^+, bzw. OH^--Konzentration) lediglich die Konzentration des ausgeschiedenen Wasserstoffs, bzw. Sauerstoffs, und diese ist wieder abhängig von der Geschwindigkeit, mit der diese Gase mit Chinon, bzw. Hydrochinon reagieren. Da diese gering ist, so kann eine Verarmung von Belang an Chinon, bzw. Hydrochinon gar nicht eintreten, und der schneller verlaufende Diffusionsvorgang ist ohne Bedeutung. Charakterisiert wird allein die eben gekennzeichnete chemische Reaktionsgeschwindigkeit, die von den Eigentümlichkeiten des Depolarisators, der Elektrode, Temperatur und noch anderen Umständen abhängt, und infolge ihrer maßgebenden Stellung kann ein Oxydations- oder Reduktionsmittel, das bei ganz kleinen Stromdichten viel stärker erscheint als ein anderes, bei höheren sehr wohl erheblich schwächer erscheinen. Bei derartigen langsam wirkenden Depolarisatoren wird unter sonst gleichen Bedingungen schon bei geringerer Stromdichte Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung an der Elektrode einsetzen als bei den schnell reagierenden.

In der Technik werden bei der Elektrolyse vielfach Oxydations-, bzw. Reduktionsmittel mit mehr oder weniger großem Erfolg zu dem Zweck in Anwendung gebracht, um an EK und demgemäß an elektrischer Energie zu sparen. Soll ein wirtschaftlicher Nutzen erzielt werden, so ist natürlich in erster Linie notwendig, daß durch das zugesetzte Mittel keine Kosten erwachsen, die größer sind als die ersparte Energiemenge. Höpfner verwendet bei seiner gut durchdachten elektrolytischen Kupfergewinnung eine Lösung von Chlornatrium und Ferrichlorid, welche aus den Erzen das Kupfer in Form von Chlorür löst, unter gleichzeitiger Reduktion des Ferri- zu Ferrochlorid. Diese kupferhaltige Lösung wird durch die Kathodenabteilungen der elektrolytischen Apparate geführt, wobei das Kupfer ausgeschieden wird, und gelangt dann in die Anodenabteilungen, wo eine Oxydation zu dem ursprünglichen Ferrichlorid vor sich geht, das dann wieder den Kreisprozeß von neuem beginnt. Bei nicht zu hoher Stromdichte wird hierbei durch die Reduktionswirkung des Ferrochlorids eine Ausscheidung von Chlorgas und eine dementsprechende höhere Spannung vermieden. Bedingung für die Brauchbarkeit eines Depolarisators ist eine genügend große Reaktionsgeschwindigkeit, denn sonst kann eine in Betracht kommende Energieersparnis nicht erreicht werden. In anderen Fällen sucht man sich durch Anwendung löslicher Anoden zu helfen.

Welche speziellen Reaktionen in den einzelnen Fällen ein-

treten, hängt von der Natur der reagierenden Bestandteile und von den Versuchsbedingungen ab; z. B. kann man bei der Elektrolyse von Alkalichloriden Chlor und Metall, Chlor und Alkalilauge, Hypochlorit, Chlorat oder Perchlorat gewinnen. Hier liegt für experimentelle Forschungen noch ein unübersehbares Feld vor, wenn auch schon erhebliche Erfolge erzielt sind. Auf die vielen Spezialfälle an dieser Stelle einzugehen, gebricht es an Raum; ich verweise deswegen auf die Zusammenstellung bei F. Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. 1915. Wir müssen uns auf die allgemeinen Gesichtspunkte und ihre Charakterisierung durch einzelne Beispiele beschränken.

Als Typus eines einfachen Falles haben wir vorhin eine Silberelektrode betrachtet, die in eine Silberlösung taucht, und man wird geneigt sein, anzunehmen, daß bei allen derartigen Metallkombinationen die Polarisation bei Stromdurchgang lediglich durch eine Änderung der Ionenkonzentration hervorgerufen werden kann. Nimmt man genügend konzentrierte Lösungen der Chloride, Nitrate oder Sulfate und verwendet man kommutierten Gleichstrom als Wechselstrom, so wird man demgemäß erwarten können, daß eine Polarisation weder an der Anode noch an der Kathode auftritt. Die Beobachtung mit dem Oszillographen (S. 308) wird ohne weiteres die nötige Klarheit schaffen.

Eine ausgedehnte Untersuchung[1]) ergab das unerwartete Resultat, daß trotz genügender Ionenkonzentration häufig anodisch und gleichzeitig kathodisch Polarisation auftrat. Insbesondere zeigten dies die Kombinationen Kupfer/Kupferchlorid-, bzw. Kupfersulfatlösung in Wasser/Kupfer, Silber/Silbernitratlösung in Wasser, bzw. in Acetonitril/Silber, Eisen/Eisenchlorürlösung in Wasser/Eisen, Nickel/Nickelchlorürlösung in Wasser/Nickel, während bei den Metallen Blei und Quecksilber in den wäßrigen Lösungen ihrer Nitrate bei der benutzten Stromdichte (0,004 Ampere pro Quadratzentimeter) keine Polarisation vorhanden zu sein schien. Die Stärke der Polarisation war von mannigfachen Einflüssen abhängig: Außer von der Stromdichte, noch von der Temperatur, dem Zustande der Elektrode und der Lösung. Oftmals konnte sie durch geringe vergiftende Zusätze von Strychnin, Brucin, Gelatine usw. stark gesteigert werden, und zwar stets sowohl an Anode wie an Kathode.

Nach Beobachtungen von Isgaryschew[2]) steigerte auch ein Zusatz von Methyl- oder Äthylalkohol in einer Reihe von Fällen die Polarisation in hohem Maße.

---

[1]) Le Blanc, Abhandlgn. der Deutschen Bunsen-Gesellschaft Nr. 3. 1910. W. Knapp, Halle a. S.

[2]) Chem. Zentrlbl. **1916,** II, 211.

Angesichts dieser Tatsachen könnte man fast zu dem Schluß kommen, daß dem Ladungsaustausch selbst sich wechselnde Hindernisse, je nach Art der Elektrode und des Elektrolyten, entgegenstellen, und dieser, je nach den Umständen, unter Vernutzung von mehr oder weniger Energie erfolgt. Mit dieser Annahme, daß ein elektrischer Vorgang die Höhe der Polarisation bestimmt, würden wir eigentlich die ganze chemische Theorie der Polarisation fallen lassen und ein hypothetisches Moment einführen, über das wir zurzeit nichts aussagen können; vielleicht bringt uns die mächtig sich entfaltende Elektronentheorie darüber bald nähere Anhaltspunkte. Jetzt wollen wir uns zunächst nach anderen Erklärungsmöglichkeiten umsehen, ohne freilich die oben berührte völlig aus dem Auge zu lassen.

Könnte nicht auch bei der Kombination Metall/Metallsalzlösung der Ladungsaustausch mit einer chemischen Reaktion von wechselnder Geschwindigkeit verknüpft sein? Wenn wir zunächst den Vorgang an der Anode in Betracht ziehen, so wäre es denkbar, daß gar nicht, wie wir bisher immer angenommen haben, Metallionen primär gebildet werden, sondern der elektrische Vorgang in einer Entladung der negativen Ionen und der chemische in einer Einwirkung des unelektrischen Radikals auf das Element besteht. Der Potentialsprung würde dann analog wie bei der vorher behandelten Chinon/Hydrochinonelektrode von der Konzentration dieses ausgeschiedenen Radikals und demnach von der Geschwindigkeit abhängen, mit der dieses auf das Metall reagiert.

Diese Anschauung hat für Ketten aus festen Stoffen wie Silber/Silbersulfat oder Silberchlorid/Silber, die nach den Untersuchungen von Haber und Zawadzki[1]) bei tiefen Temperaturen schon bei geringen Stromdichten beträchtliche anodische Polarisation zeigen, sicherlich ihre Berechtigung, und auch gegen ihre Anwendung auf obige Flüssigkeitsketten dürfte kein ernstlicher Einwand zu machen sein; aber bei den letzteren sind wir, wenigstens vielfach, nicht genötigt, die übliche Auffassung von der primären Bildung der Metallionen zu verlassen, um die beobachtete Polarisation auf mangelnde chemische Reaktionsgeschwindigkeit zurückführen zu können. Wir brauchen nur die sehr wahrscheinliche Hydratation der Ionen (bzw. die Verbindung mit dem Lösungsmittel) heranzuziehen. An die praktisch unendlich rasch erfolgende Ionenbildung muß sich dann der Hydratationsvorgang schließen, der mit wechselnder Geschwindigkeit erfolgt und auf den, da er sich unmittelbar an oder vielleicht bis

[1]) Z. f. physik. Chem. **78**, 228. 1911.

zu einer gewissen Tiefe auch in der Oberfläche der Elektrode abspielt[1]), auch diese letztere häufig von Einfluß sein wird, was mit den Beobachtungen übereinstimmt. Der Potentialsprung ist dann von dieser Geschwindigkeit abhängig, da dadurch die Konzentration der „freien", nicht hydratisierten Ionen, auf die es allein ankommt, bestimmt wird. Beide elektrischen Vorgänge, die Entladung der negativen Ionen und die Bildung positiver, wird man nach dem vorliegenden Tatsachenmaterial als möglich erachten müssen, und man wird zweckmäßig annehmen, daß sie beide nebeneinander stattfinden können. Je nach der Geschwindigkeit, mit der einerseits die neugebildeten positiven Ionen Hydrate bilden oder sonst eine chemische oder physikalische Reaktion eingehen und mit der andererseits das gleichzeitig ausgeschiedene Radikal chemisch oder physikalisch reagiert, wird der erste oder zweite Vorgang überwiegen; die beiden in Betracht kommenden Potentialsprünge werden von vornherein sich gleich stellen und während des Vorgangs einander gleich bleiben[2]).

Auch zur Erklärung der kathodischen Polarisation, die bei den angezogenen oszillographischen Versuchen stets neben der anodischen auftrat, kann die Ionenhydratation dienen. Man kann sich vorstellen, daß bei Stromdurchgang die „freien", nicht hydratisierten, Ionen ausgeschieden werden, wobei gleichzeitig infolge der nicht genügend schnellen Nachbildungsgeschwindigkeit eine Konzentrationsverminderung und damit eine Polarisation eintritt[3]). Insbesondere das gleichzeitige Auftreten der Polarisation an Kathode und Anode findet durch diese Annahme eine befriedigende Erklärung, denn es handelt sich um dieselbe Reaktion: Ionenhydrat $\rightleftarrows$ Ion + Wasser, die an der Anode in der einen Richtung, an der Kathode in der andern sich abspielt, und jede katalytische Beeinflussung muß demnach die Geschwindigkeit der Reaktion in jeder Richtung in gleichem Verhältnis ändern.

---

[1]) Vgl. dazu Langmuir, Z. f. Elektroch. **26**, 197. 1920.

[2]) Die Stromverteilung zwischen zwei verschiedenen Leiterstücken erfolgt nach dem II. Kirchhoffschen Satz derart, daß der Spannungsabfall längs der beiden Leiterstücke einander gleich ist. Denken wir uns an Stelle der beiden Leiterstücke zwei elektrochemische Vorgänge, so liegt kein Grund vor, den Spannungsabfall als verschieden anzunehmen. Eine solche Annahme könnte nur als ganz willkürlich bezeichnet werden. Bezüglich Hydratationsgeschwindigkeit siehe auch Mie, Ann. d. Physik (4), **33**, 381. 1910.

[3]) Wird die Konzentration an freien Ionen an der Elektrode zu gering, so muß man annehmen, daß auch das Ionenhydrat direkt elektrisch entladen wird. Die chemische Polarisation kommt dann dadurch zustande, daß der Zerfall des entladenen Ionenhydrats in Metall und Wasser nicht schnell genug erfolgt.

Neben dieser Ursache können für die kathodische Polarisation noch andere in Betracht kommen. Man darf es als wahrscheinlich erachten, daß das entladene Metallion zunächst im gelösten Zustande bleibt und wir es demnach mit einer Metallösung zu tun haben; gewisse Erscheinungen weisen darauf hin, daß wir solche auch in andern Fällen annehmen müssen. Geht nun diese Ausscheidung von Metall aus einer solchen Lösung nicht schnell genug vor sich, so wird die Lösung übersättigt, und die Polarisation setzt ein. Falls die ausgeschiedenen in festen Zustand übergegangenen Metallatome nicht sofort in das Kristallgefüge der aus demselben Metall bestehenden massiven Elektrode eintreten, wird man auch diesen einen höheren Energieinhalt zuteilen müssen[1]).

Die fehlende Polarisierbarkeit der Quecksilber- und Bleielektroden kann entweder auf fehlende oder wahrscheinlicher auf sehr schnell verlaufende Hydratation zurückgeführt werden.

Man kann die Frage aufwerfen, ob in die Nernstsche Formel wirklich die Konzentration der „freien" und nicht die der hydratisierten Ionen einzusetzen sei. Wenn man, wie wir es getan haben, die Annahme macht, daß der umkehrbare Vorgang Metall $\rightleftarrows$ Ion sich mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit abspielt, daß ferner der chemische Prozeß Ion + Wasser $\rightleftarrows$ Hydration jenem mit endlicher Geschwindigkeit folgt und daß der Übergang vom Metall zum Hydration nur auf diesem Wege sich vollziehen kann, so ist nur die Konzentration der freien Ionen maßgebend. Verläuft der chemische Prozeß auch unendlich schnell, oder warten wir mit unseren Messungen, bis sich das Gleichgewicht hergestellt hat, so ist es natürlich gleichgültig, ob wir mit der Konzentration der freien oder der hydratisierten Ionen oder mit der gesamten Ionenkonzentration rechnen, da diese drei Größen nach dem Massenwirkungsgesetz (wenigstens in verdünnten Lösungen) einander proportional sind. Infolge dieses Umstandes konnten uns alle auf die gewöhnliche langsame Art ausgeführten Messungen nichts über die Existenz von freien oder hydratisierten Ionen lehren. Hier mußten oszillographische Messungen ergänzend eintreten.

Alle diese Versuche sind, wie ausdrücklich bemerkt sei, unter Umständen gemacht worden, unter denen die Metalle sich nach dem Faradayschen Gesetz bei Gleichstrom auflösen, und sie lassen kaum einen Zweifel, daß die auftretenden Polarisationen durch die zu geringe Geschwindigkeit chemischer Reaktionen bedingt sind. Später zu besprechende Elektrolysen mit Wechsel-

[1]) Vergleiche dazu Kohlschütter und Vuilleumier, Z. f. Elektroch. **24**, 300. 1918.

strom werden neue Bestätigungen für die Zweckmäßigkeit dieser Annahme bringen. Die soeben gemachten Erfahrungen leiten uns nun über zu einer Gruppe von Erscheinungen, die auf den ersten Blick gar nichts mit ihnen zu tun haben, nämlich zu denen der Passivität[1]).

Die ersten hierher gehörigen Beobachtungen liegen weiter zurück, als man gewöhnlich annimmt: schon Ende des 18. Jahrhunderts, also zur Zeit der Entdeckung des Galvanismus, bemerkte James Keir[2]), daß, als er eine Lösung von Silber in reiner farbloser Salpetersäure auf ein reines Stück Eisendraht goß, zunächst zwar eine Reaktion unter Ausscheidung von metallischem Silber eintrat, bald aber die Einwirkung des Eisens auf die Flüssigkeit aufhörte und das Silber sich wieder auflöste. Das Eisen blieb dann mehrere Wochen lang scheinbar unverändert und glänzend in der Flüssigkeit am Boden des Gefäßes liegen.

Von Interesse ist, daß Keir schon auf die Instabilität dieses eigentümlichen Zustandes aufmerksam wurde: Beim Kratzen des Eisenstückes verschwand er, ebenso beim Heranbringen eines neuen Eisenstückes an das alte.

Der Erscheinung wurde zunächst nicht weiter nachgeforscht; erst 1827 wurde sie von Wetzlar[3]) von neuem entdeckt. Dieser Forscher wies bereits auf die elektrochemischen Unterschiede des veränderten, inaktiven Eisens gegenüber dem gewöhnlichen, aktiven Eisen hin, und Fechner[4]) stellte sodann elektrische Messungen an, die erwiesen, daß bei der Kombination von Eisen mit Silber in einer Silberlösung zu einem Element das Eisen so lange positiv war, als es die Fähigkeit besaß, sich freiwillig aufzulösen und chemisch zu reagieren. Verschwand diese Fähigkeit, so wurde es negativ elektrisch (nach der damaligen Bezeichnung).

Ende der dreißiger Jahre setzte Schönbein[5]) die Untersuchungen fort und berichtete über eine Fülle neuer Einzelheiten; vor allem wies er nach, daß der inaktive Zustand beim

---

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Passivitätstheorien gibt Fredenhagen, Z. f. physik. Chem. **63,** 1. 1908. Siehe auch Förster, Abhdlgn. der Deutschen Bunsen-Gesellschaft Nr. 2. 1910. W. Knapp, Halle a. S., sowie sein Referat, Z. f. Elektroch. **17,** 877. 1911. Reichinstein, Z. f. Elektroch., Band 15—19. Siehe weiter: Trans. Farad. Soc. **9,** 203. 1914; The Passivity of Metals, a general Discussion.

[2]) Philos. Trans. **80,** 359. 1790.

[3]) Schweiggers J. f. Chemie u. Physik **49,** 470 bis **50,** 88 u. 129, 1827.

[4]) Schweiggers J. f. Chemie u. Physik **53,** 141. 1828.

[5]) Philos. Mag. **9,** 53 und Poggend. Ann. **37,** 390. 1836.

Eisen auch dadurch hervorgerufen werden kann, daß man dies zur Anode in wässerigen, auch verdünnten Lösungen von Sauerstoffsäuren macht. Er prägte den Ausdruck p a s s i v , der fortan beibehalten wurde.

Bald fand man noch andere Metalle außer dem Eisen, die diese sonderbare Eigenschaft der Passivität annehmen konnten.

Ein Beispiel[1]) möge illustrieren, in welcher Weise sich der Eintritt der Passivität bei einer Nickelanode von 0,14 *qcm* Oberfläche zu erkennen gibt, die zuerst mit steigender, dann mit fallender EK des polarisierenden Stromes in 1 n H_2SO_4 bei 18° behandelt wird. ε_h bedeutet das Anodenpotential; als Kathode diente Platin.

EK des polarisier. Stromes	Zeit in Min.	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-6}	ε_h	EK des polarisier. Stromes	Zeit in Min.	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-6}	ε_h
0,1	2	270	— 0,216	0,3	22	1,1	— 0,739
0,2	4	350	— 0,224	0,2	24	0,9	— 0,653
0,3	6	430	— 0,230	0,15	26	0,8	— 0,588
0,4	8	1000	— 0,270	0,1	28	0,8	— 0,548
0,45	10	1650	— 0,300	0,05	30	1,0	— 0,480
0,5	12	2500	— 0,316	—	32	1,4	— 0,465
0,55	14	3500	— 0,336	—	34	5,0	— 0,410
—	15	4	— 0,940	—	36	150	— 0,340
—	16	3	— 1,008	—	40	180	— 0,230
0,5	18	1,5	— 0,922	offen		—	+ 0,116
0,4	20	1,4	— 0,837				

Man erkennt ohne weiteres, wie zunächst die Stromstärke stark ansteigt, wobei Ni^{++} in Lösung gehen; das Anodenpotential wächst langsam an. Plötzlich nach 15′ tritt ein starker Abfall der Stromstärke ein, verbunden mit einem Sprung des Anodenpotentials, der eine starke Beladung der Anode mit Sauerstoff ankündet; bei weiterer Steigerung der EK des polarisierenden Stromes würde unfehlbar Sauerstoffentwicklung eintreten. Bei der nun folgenden Erniedrigung dieser EK gehen Stromstärke und Anodenpotential zurück, bis zum Schluß die Stromstärke wieder zu wachsen beginnt. Nach Stromunterbrechung kehrt die Nickelelektrode mehr oder weniger schnell in den ursprünglichen Zustand zurück. Genau reproduzieren lassen sich die einzelnen Untersuchungsreihen nicht.

An Versuchen, die Erscheinungen der Passivität zu erklären, hat es natürlich nicht gefehlt. Schon der Entdecker K e i r hatte sich Gedanken darüber gemacht, was daraus hervorgeht, daß er

[1]) F r e d e n h a g e n , Z. f. physik. Chem. **63**, 32. 1908.

versprach, in einer späteren Abhandlung seine Ansicht über die merkwürdigen Resultate seiner Versuche mitzuteilen; dies Versprechen hat er allerdings nicht gehalten.

Fechner dachte an die Bildung eines Überzuges, doch belehrte ihn der Augenschein eines anderen: Das Eisen war so blank, daß ihm eine Oxydation ausgeschlossen erschien.

Anderer Ansicht war Faraday, der folgendes äußerte [1]):

„My strong impression is that the surface of the iron is oxidized, or that the superficial particles of the metal are in such relation to the oxygen of the electrolyte as to be equivalent to an oxidation; and that having thus their affinity for oxygen satisfied, and not being dissolved by the acid under the circumstances, there is no renewal of the metallic surface, no reiteration of the attraction of successive particles of the iron on the elements of successive portions of the electrolyte, and therefore not those successive chemical actions by which the electric current (which is definite in its production as well as in its action) can be continued."

Diese Oxydtheorie ist, wenn auch in mancherlei Variation, bis in die Neuzeit hinein von einer großen Anzahl von Forschern angenommen worden, ohne daß jedoch irgend ein sicherer Beweis für deren Richtigkeit beigebracht werden konnte. Im Gegenteil, es sind Erscheinungen bekannt geworden, die sich nur schwer oder gar nicht wenigstens mit der Annahme einer festen Oxydschicht in Einklang bringen lassen. Da ist vor allem der Befund von Müller und Königsberger [2]) zu nennen, nach dem in alkalischen Lösungen das Reflexionsvermögen des Eisens im aktiven und passiven Zustande dasselbe ist. Da ferner nachgewiesen war, daß eine auf einem Platintiegel niedergeschlagene Bleisuperoxydschicht von annähernd molekularer Dicke (0,8 $\mu\mu$) das Reflexionsvermögen des Spiegels merklich verschlechterte und die optischen Konstanten der bekannten Eisenoxyde und Eisenoxydhydrate nur wenig von denen des Bleisuperoxyds verschieden waren, so kamen die beiden Forscher zu dem Schluß, daß die Passivität des Eisens nicht durch eine Oxydschicht bewirkt sein kann.

Zu dem gleichen Schluß ist Krüger [3]) bei der Messung des Reflexionsvermögens ultraroter Strahlung an passivem und aktivem Eisen gelangt.

---

[1]) Philos. Mag. **9**, 53. 1836.

[2]) Z. f. Elektroch. **13**, 659. 1907; **15**, 742. 1909.

[3]) Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zu Breslau 1913.

Man kann vielleicht einwerfen, daß das hypothetische feste Oxyd andere Eigenschaften habe wie die bekannten Oxyde, wird aber doch zugeben müssen, daß eine solche ad hoc gemachte Annahme willkürlich und wenig wahrscheinlich sei. Das gleiche läßt sich von der Annahme sagen, daß die Schichtdicke ganz extrem dünn sei, so daß sie wohl die Oberfläche noch gerade decke, aber optisch selbst bei der angewandten empfindlichen Methode nicht wahrgenommen werden könne. Es ist wirklich nicht einzusehen, aus welchem Grunde die Schichtdicke nur gerade in solcher Dimension auftreten sollte. Denn in solchen Fällen, in denen an der Bildung eines Oxyds niemand zweifelt, wie z. B. bei der anodischen Behandlung von Bleielektroden in Schwefelsäure oder in Natriumchromatlösung, ist das die Oberfläche bedeckende metallisch leitende Oxyd nach kurzer Zeit mit dem bloßen Auge bequem sichtbar.

Derartige festhaftende anodische Deckschichten mit gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung bilden sich stets, wenn der Elektrolyt lediglich aus einem Salz besteht, dessen Anionen mit dem Anodenmetall eine schwerlösliche Verbindung bilden. (Siehe auch S. 160).

Sehr bemerkenswert ist, daß glatte Auflösung des Anodenmetalls erfolgt, wenn man in derartigen Fällen als Elektrolyten eine Lösung verwendet, die außer dem vorher gekennzeichneten Salz noch ein anderes indifferentes Salz im Überschuß enthält, dessen Anion mit dem Anodenmetall eine leicht lösliche Verbindung gibt. Man benutzt dies Verhalten zur technischen Darstellung schwer löslicher Verbindungen (L u c k o w s Verfahren)[1]). In einer Lösung von Natriumchromat und Natriumchlorat z. B. geht Blei anodisch glatt in Lösung, und es entsteht quantitativ ein schöner Niederschlag, der von der blank bleibenden Elektrode abrollt. Die Erklärung für dies abweichende Verhalten besteht darin, daß in der gemischten Lösung infolge der Mitwirkung der indifferenten negativen Ionen sich unmittelbar an der Elektrode bald nach Beginn der Elektrolyse eine von Chromationen freie Flüssigkeitsschicht ausbildet, die das Entstehen des Niederschlags unmittelbar an der Elektrode und damit ein Haften desselben verhindert; bei Elektroanalysen, bei denen man Niederschläge erzielen will, die an der Elektrode gut haften, wird man also auf andere Versuchsbedingungen bedacht sein müssen. Nur

---

[1]) L e B l a n c und B i n d s c h e d l e r, I s e n b u r g, J u s t, Z. f. Elektroch. **8**, 255. 1902; **9**, 275 u. 547. 1903. Die hier entwickelten Gesichtspunkte finden bei der Schnellformation von Bleiakkumulatoren ebenfalls Anwendung, siehe z. B. S c h l e i c h e r, Z. f. Elektroch. **17**, 554. 1911.

bei Beginn der Elektrolyse kann sich unmittelbar an der Anode Bleichromat bilden, doch ist dieser Niederschlag kein Schutz; denn eine dichte, für Ionen undurchlässige Decke entsteht nur dann, wenn sie dauernd geflickt werden kann.

Nach dieser Schilderung ist man wohl zu der Erwartung berechtigt, daß, falls die Passivität eines Metalls in einem Elektrolyten durch die Bildung eines Niederschlages bedingt ist, der Zusatz eines zweiten Elektrolyten, in dem dasselbe Metall sich anodisch quantitativ zu einer löslichen Verbindung löst, auch hier quantitative Lösung und gleichzeitig quantitative Bildung eines von der Elektrode abrollenden Niederschlages bewirken müßte[1]) (sofern nicht der Zusatz eine lösliche komplexe Verbindung mit dem sich auflösenden Metall liefert). Dies trifft für einzelne Fälle z. B. Nickel und Eisen in Alkalilauge zu, für andere aber nicht. Nickel wird z. B. durch Zusatz von Natriumchlorid in einer Lösung von Kaliumnitrat wohl anodisch löslich, es entsteht aber kein Niederschlag.

Demnach ist auch diese Beobachtung der Oxydtheorie nicht günstig. Ferner ist der stark aktivierende Einfluß der Temperatursteigerung nur schwer mit ihr in Einklang zu bringen, ebenso wie die merkwürdige Instabilität dieses Überzuges Bedenken erregen muß, die sich darin äußert, daß die Metalle beim Aufhören der passivierenden Ursache freiwillig wieder mehr oder weniger aktiv werden.

Die gesamten vorhin angeführten Tatsachen, die noch vermehrt werden könnten, legen den Gedanken nahe, daß nicht alle Fälle der Passivität dadurch zu erklären sind, daß das ursprünglich aktive Metall durch einen schützenden Überzug passiv wird, sondern daß hier noch andere Ursachen mitspielen; und da bringen uns nun die vorher mitgeteilten Polarisationsmessungen an Metallen, die in die zugehörigen Metallsalzlösungen tauchen, weitere Klärung. Wir haben gesehen, daß sie am einfachsten durch mangelnde chemische Reaktionsgeschwindigkeit, insbesondere durch mangelnde Bildungs- und Aufspaltungsgeschwindigkeit von Ionenhydraten zu erklären sind; gibt man dies zu, so lassen sich auch die Passivitätsphänomene, die nicht durch einen Niederschlag hervorgerufen werden, in analoger Weise deuten. Bei den passiven Metallen erfolgt die Ionenhydratation so langsam (eine gewisse Auflösung findet fast stets statt), daß die Konzentration der freien Ionen und damit der Potentialsprung an der Elektrode in kurzer Zeit so hoch an-

[1]) M. Le Blanc und M. G. Levi, Boltzmann-Festschrift 1904 und Z. f. Elektroch. **11**, 9. 1905.

steigen, daß eine Auflösung des Metalls so gut wie gar nicht mehr stattfinden kann, sondern die sichtbare Ausscheidung des negativen Radikals, bzw. von Sauerstoff erfolgt. Qualitativ bieten diese Erscheinungen gegenüber den früher entwickelten Versuchen nichts Neues und sind nur quantitativ insofern bemerkenswert, als die chemische Polarisation so stark geworden ist, daß die ausgeschiedenen Radikale, bzw. ihre Zersetzungsprodukte sichtbar werden. Das Auftreten von verstärkten Gasschichten bei der Elektrolyse darf nicht als primäre Ursache für den Potentialanstieg angesehen werden, denn erst infolge des Potentialanstiegs erscheinen diese Gasbeladungen. Könnte sich der normale Elektrodenvorgang beim Gleichgewichtspotential abspielen, so läge keine Möglichkeit für die Bildung einer verstärkten Gasschicht vor. Wohl aber können die gebildeten Gasschichten nun ihrerseits auf die Ursache des Potentialanstiegs zurückwirken und diese stärkend oder schwächend beeinflussen, oder aber auch auf solche Weise eine Bildung einer Oxydverbindung, bzw. an der Kathode einer Hydridverbindung, hervorrufen. Wir werden von unserem Standpunkte aus unter Passivitätserscheinungen fortan alle zu verstehen haben, bei denen chemische Polarisation auftritt, und wir sehen, daß die Passivität nicht Ausnahme, sondern Regel ist und daß sie nicht an sauerstoffhaltige Anionen gebunden ist, wie man annahm, sondern auch bei Chloriden auftritt, ebenso wie in anderen Lösungsmitteln und vor allem auch an der Kathode. Die große Mannigfaltigkeit und geringe Reproduzierbarkeit der Erscheinungen rührt von den wechselnden und zurzeit wenig bekannten katalytischen Einflüssen her. Dazu wird in den Arbeiten F ö r s t e r s und seiner Mitarbeiter wertvolles Material geliefert. Wasserstoffbeladung soll die Reaktionshemmung im allgemeinen vermindern, Sauerstoffbeladung erhöhen[1]).

Zusammengefaßt kann man sagen, daß es nicht wahrscheinlich ist, daß ein so kompliziertes Phänomen, wie die Passivität, lediglich auf eine einzige Ursache zurückzuführen ist. Neben der Ionenhydratation mögen also, wie schon früher erwähnt, noch andere Ursachen eine Rolle spielen; alles deutet jedenfalls darauf hin, daß hier gewisse Reaktionshemmungen vorliegen, worauf

[1]) Siehe auch G r u b e , Z. f. Elektroch. **18,** 189. 1912. S t a p e n h o r s t , Z. f. physik. Chem. **92,** 238. 1918. Einen andern Standpunkt nimmt F l a d e ein, Z. f. physik. Chem. **76,** 513. 1911; **88,** 569. 1914. Eine allgemeine Übersicht über die verschiedenen Anschauungen gibt die schon erwähnte Diskussion über die Passivität der Metalle, die von der Faraday Society veranstaltet wurde: Trans. Farad. Soc. **9,** 203. 1914. Siehe ferner die zugehörigen Kapitel in F ö r s t e r , Elektrochemie in wässerigen Lösungen, II. Aufl., 1915.

Le Blanc schon vor mehr als zwei Jahrzehnten hingewiesen hat[1]). Von Smits und Aten[2]) sind die Passivitätserscheinungen vom Standpunkt der Smits'schen Theorie der Allotropie aus zu erklären versucht worden. Da aber die Grundlagen dieser Theorie mit den Resultaten der neuen Röntgenforschungen über Kristallstruktur schwer in Einklang zu bringen sind, so mag der Literaturhinweis genügen. Wiederum von einem andern Standpunkt aus versucht Reichinstein[3]) eine Erklärung unter Einführung des Adsorptionsvolums und des Verdrängungsprinzips, welche Begriffe er auch zur Erklärung scheinbar ganz fernliegender Erscheinungsgebiete wie der Elektronenemission heranzieht. Beachtenswerte Bemerkungen macht weiterhin Tammann[4]). Die völlige Klarstellung der Angelegenheit wird trotz der schon vorhandenen großen Anzahl einschlägiger Arbeiten noch lange Zeit auf sich warten lassen, zumal wir ja auch nichts näheres darüber wissen, in welcher Weise die „katalytischen" Einflüsse hier wirksam sind.

Für die eigenartige Verschiebung der Wertigkeit, die bei der Auflösung mancher Metalle zutage tritt, wird man dieselben Gründe anführen können.

Das Chrom[5]) löst sich anodisch je nach den Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur usw.) mit einer zwischen zwei und sechs liegenden Wertigkeit auf. In verdünnter Salzsäure z. B. löst es sich bei mäßiger Wärme nahezu zweiwertig auf. Unterwirft man aber die Lösungen von schwefelsauren Alkalien mit Chrom als Anode bei 100° der Elektrolyse, so entsteht in der Hauptsache Chromsäure. Im ersten Falle verläuft der Vorgang freiwillig, und man kann dabei Arbeit gewinnen; das Chrom spielt völlig die Rolle eines unedlen Metalls und ähnelt dem Zink. Im zweiten Falle muß zur Auflösung Arbeit geleistet werden, und das Chrom verhält sich elektromotorisch wie ein edles Metall. Wir können also auf diese Weise unedle in edle Metalle verwandeln, indem sich die Hydratationsgeschwindigkeiten der beiden verschiedenwertigen Ionen verschieben. Ist die der zweiwertigen groß, so wird sich das Metall praktisch zweiwertig auflösen; ist sie klein im Verhältnis zu der der sechswertigen Ionen, so wird die Konzentration der zweiwertigen Ionen ansteigen, der Potentialsprung wachsen und damit Gelegenheit ge-

---

[1]) Z. f. Elektroch. **6,** 472. 1900.
[2]) Z. f. physik. Chem. **88,** 743. 1914; **90,** 723. 1915.
[3]) Z. f. Elektroch. **20,** 406. 1914. Z. f. physik. Chem. **95,** 457. 1920.
[4]) Z. f. anorg. Chem. **107,** 104. 1919.
[5]) Hittorf, Z. f. physik. Chem. **25,** 729. 1898. Kueßner, Z. f. Elektroch. **16,** 767. 1910.

geben, mehr und mehr sechswertige Ionen in Lösung zu schicken. Die Gleichheit aller an der Chromelektrode vorkommenden Potentialsprünge soll dabei aufrecht erhalten bleiben, also auch die von Cr/Cr^{++} und Cr/Cr^{6+} (von den Cr^{+++} sehen wir ab). Würden beide Hydratationsgeschwindigkeiten zu gering, so würde ein dritter Vorgang, nämlich die Sauerstoffentwicklung, einsetzen.

Wechsel in der Wertigkeit bei der Auflösung kann übrigens vielfach auch durch solche Zusätze hervorgerufen werden, die mit dem einen Ion Komplexe bilden und dieses somit fortfangen, ohne daß in solchen Fällen irgendwelche Passivität vorzuliegen braucht. Kupfer löst sich in $CuSO_4$-Lösung praktisch zweiwertig, in NaCl-Lösung hingegen praktisch einwertig auf, weil Chlornatrium mit Kupferchlorür eine Doppelverbindung eingeht, somit die Konzentration der einwertigen Ionen dauernd niedrig hält und ihre Neubildung begünstigt. Auch hier muß die Auflösung in der Weise geschehen, daß die einzelnen Potentialsprünge, welche die Elektrode gegenüber ihren verschiedenwertigen Ionen zeigt, gleich bleiben; dadurch wird das Konzentrationsverhältnis der entstehenden verschiedenwertigen Ionen bestimmt[1]).

Eigenartige Verhältnisse treten auf, wenn die gebildeten Ionen mit Wasser unter Sauerstoff- oder Wasserstoffentwicklung reagieren. Mangan[2]) löst sich sogar anodisch, z. B. in 1 n KCl, unter gleichzeitiger Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung auf, während in der Lösung zweiwertige Manganionen sich vorfinden. Das nähere Studium ergab, daß die Wasserstoffentwicklung durch die Einwirkung der primär gebildeten einwertigen, die Sauerstoffentwicklung durch die Einwirkung der ebenfalls primär gebildeten dreiwertigen Manganionen auf das Wasser zu erklären ist, wobei in beiden Fällen schließlich zweiwertige Manganionen entstehen.

Schließlich bleibt uns noch in Ergänzung der auf Seite 316 gegebenen Darlegung die Beantwortung der Frage übrig, ob der Vorgang in einer Ferro/Ferri-, Ferrocyan/Ferricyanelektrode usw. lediglich in einem direkten Ladungsaustausch: $Fe^{+++} + F(-) \rightleftarrows Fe^{++}$, besteht oder sich unter Vermittlung von Sauerstoff und Wasserstoff wie an einer Chinon/Hydrochinonelektrode abspielt. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß infolge der Ionenhydratation mit dem Ladungsaustausch stets eine chemische Reaktion verknüpft ist, welche die an derartigen Elektroden mitunter beobachteten Polarisationen zu erklären geeignet ist, werden wir wiederum zweckmäßig annehmen, daß sich beide Vorgänge je

[1]) Dushmann, J. Physik. Chem. **14**, 885. 1910.
[2]) Kueßner, Z. f. Elektroch. **16**, 758. 1910.

nach der Geschwindigkeit der sie begleitenden chemischen oder physikalischen Reaktionen nebeneinander abspielen können. Jedenfalls liegt kein Grund vor, den Vorgang bei der Elektrolyse ausschließlich unter Vermittlung des ausgeschiedenen Sauerstoffs, bzw. Wasserstoffs geschehen zu lassen, zumal Ferro/Ferrielektroden in Pyridinlösung, worin eine reversible Entwicklung von Gasen nicht gut angenommen werden kann, glatte Potentialeinstellungen in der von der Theorie geforderten Konzentrationsabhängigkeit ergeben haben[1]).

Zersetzungswerte. Primäre und sekundäre Wasserzersetzung. Schickt man durch zwei unangreifbare Elektroden, die in einen Elektrolyten tauchen, einen Strom, dessen EK man von Null anfangend allmählich steigert, so beobachtet man, daß die EK der Polarisation zuerst jener sehr nahe gleich ist und erst später mehr und mehr zurückbleibt, doch findet ein geringes Wachstum immer noch statt. Ein „Polarisationsmaximum", nach dem vielfach gesucht worden ist, gibt es tatsächlich nicht. Es gibt jedoch einen anderen für die verschiedenen Elektrolyte charakteristischen Punkt: Erst bei Anwendung einer bestimmten elektromotorischen Kraft erfolgt ein dauernder Strom und eine dauernde Zersetzung des Elektrolyten. Schaltet man eine elektromotorische Kraft ein, die geringer als obige ist, so erfolgt wohl ein Stromstoß, den man in einem eingeschalteten Galvanometer sehen kann, aber das Galvanometer kehrt nahezu (die eintretenden Störungen sekundärer Natur werden wir bald kennen lernen) in die Ruhelage zurück; dies geschieht nicht mehr, wenn die angewandte elektromotorische Kraft besagten Wert erreicht hat.

Am besten übersieht man die Verhältnisse, wenn man in ein Koordinatensystem als Ordinate die Stromstärke (bzw. Stromdichte) und als Abszisse die zugehörige EK einzeichnet. Man erhält dann Kurven (siehe später, Fig. 32), die einen mehr oder minder scharfen „Knickpunkt", bzw. „Wendepunkt", zeigen[2]).

Diese charakteristischen Werte hat Le Blanc für eine große Anzahl von Elektrolyten meistens in 1 n Lösung bestimmt und mit dem Namen „Zersetzungswerte" (Zersetzungsspannungen) bezeichnet. Für die metallausscheidenden Lösungen ließen sie sich mit großer Schärfe feststellen, während sie für die anderen Salze, sowie für die Säuren und Basen weniger gut zu finden waren. Wie wir sehen werden, ist dies in den Verhältnissen be-

---

[1]) Abegg und Neustadt, Z. f. Elektroch. **15**, 264. 1909; von Hevesy und Zechmeister, ibidem **26**, 151. 1920.

[2]) Der durch den Widerstand des Elektrolyten hervorgerufene Potentialabfall muß vermieden oder in Rechnung gezogen werden.

gründet. Als Zersetzungswerte für metallausscheidende Lösungen wurden gefunden[1]):

$ZnSO_4$	= 2,35 Volt	$Cd(NO_3)_2$	= 1,98 Volt
$ZnBr_2$	= 1,80 „	$CdSO_4$	= 2,03 „
$NiSO_4$	= 2,09 „	$CdCl_2$	= 1,88 „
$NiCl_2$	= 1,85 „		
$Pb(NO_3)_2$	= 1,52 „	$CoSO_4$	= 1,92 „
$AgNO_3$	= 0,70 „	$CoCl_2$	= 1,78 „

Die Zersetzungswerte der Sulfate und Nitrate desselben Metalls sind, wie der Versuch mit Kadmium und andere Versuche mit Alkalien zeigen, nahe gleich; hingegen haben die verschiedenen Metalle verschiedene Zersetzungswerte.

Für die Basen und Säuren kann das Ergebnis dahin zusammengefaßt werden, daß ein „maximaler" Zersetzungswert besteht, den die meisten zeigen und der von keinem Stoff überschritten wird. Er liegt bei ca. 1,67 Volt. Eine Anzahl Säuren zeigte niedrigere und voneinander verschiedene Zersetzungswerte.

Säuren.

Schwefelsäure . . .	= 1,67 Volt	Trichloressigsäure	= 1,51 Volt
Salpetersäure . . .	= 1,69 „	Salzsäure	= 1,31 „
Phosphorsäure . . .	= 1,70 „	Stickstoffwasserstoffsäure . . .	= 1,29 „
Monochloressigsäure	= 1,72 „	Oxalsäure . . .	= 0,95 „
Dichloressigsäure .	= 1,66 „	Bromwasserstoffsäure	= 0,94 „
Malonsäure	= 1,69 „	Jodwasserstoffsäure	= 0,52 „
Überchlorsäure . .	= 1,65 „		
Rechtsweinsäure .	= 1,62 „		
Brenztraubensäure	= 1,57 „		

Basen.

Natronlauge	= 1,69 Volt
Kalilauge	= 1,67 „
Ammoniak	= 1,74 „
0,25 n Methylamin	= 1,75 „
0,5 n Diäthylamin	= 1,68 „
0,125 n Tetramethylammoniumhydrat	= 1,74 „

Die Salze der Alkalien und Erdalkalien endlich, die von stark dissoziierten Säuren mit dem maximalen Zersetzungswert

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **8,** 299. 1891. Über zweckmäßige Konstruktion des Zersetzungspunktes siehe G. Müller, ibidem **65,** 232. 1909. K. Bennewitz schlägt die Benutzung einer rotierenden Elektrode bei Aufnahme der Stromspannungskurve vor, ibidem **72,** 202. 1910.

stammen, wie die Sulfate und Nitrate, zeigen annähernd den gleichen Zersetzungswert, rund 2,20 Volt. Die Chloride, Bromide, Jodide haben niedrigere Zersetzungswerte, die aber unabhängig von der Natur des Alkalimetalles sind. Es liegen hier additive Verhältnisse vor, die in der gegenseitigen Unabhängigkeit der an den Elektroden vorhandenen Potentialsprünge ihren Grund haben; die Differenzen zwischen den Werten für die einzelnen Halogenverbindungen der Alkalien, des Wasserstoffs und der Metalle sind nahezu gleich, z. B. ist die Differenz zwischen Chlor- und Bromwasserstoffsäure gleich der zwischen Chlor- und Bromnatrium.

Das Salz einer schwach dissoziierten Säure, z. B. essigsaures Natrium, oder das Salz einer schwach dissoziierten Basis, z. B. schwefelsaures Ammonium, zeigt stets einen geringeren Wert als das Salz einer stark dissoziierten Säure und Basis, vorausgesetzt, daß es sich nur um Säuren und Basen mit maximalem Zersetzungswert handelt. Die Halogensalze des Ammoniums zeigen auch niedrigere Zersetzungswerte als die entsprechenden Salze der Alkalien; und zwar sind die Differenzen zwischen den entsprechenden Salzen gleich.

Was den Einfluß der Verdünnung bei den Säuren und Basen anlangt, so ergab sich, daß bei allen denjenigen der Zersetzungswert von der Verdünnung unabhängig war, bei welchen Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden entwickelt wurde. Es sind dies alle Säuren außer den mit niedrigerem als dem maximalen Zersetzungswert. Bei letzteren Säuren steigt der Zersetzungswert mit steigender Verdünnung, um schließlich den maximalen Wert zu erreichen. Bei Salzsäure ließ sich dies gut beobachten:

		Zersetzungswert
$^2/_1$ n	Chlorwasserstoffsäure	1,26 Volt
$^1/_2$ „	„	1,34 „
$^1/_6$ „	„	1,41 „
$^1/_{16}$ „	„	1,62 „
$^1/_{32}$ „	„	1,69 „

Bemerkenswert ist ferner, daß, sobald der maximale Zersetzungswert erreicht ist, die Chlorwasserstoffsäure nicht mehr in Wasserstoff und Chlor, sondern in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt wird.

Vorstehende Versuche waren mit Platindrahtelektroden angestellt. Bei Anwendung anderer indifferenter Stoffe, wie Gold oder Kohle, änderten sich wohl die einzelnen Zersetzungswerte, aber nicht die gegenseitigen Beziehungen.

Um weiteren Einblick in die Vorgänge bei der Polarisation zu erhalten, untersuchte Le Blanc[1]) zunächst bei den metallausscheidenden Lösungen den einzelnen Potentialsprung, den die Kathode bei Einschaltung einer von Null an steigenden elektromotorischen Kraft zeigte. Hierbei ergab sich das außerordentlich einfache Resultat, daß der Potentialsprung der Kathode beim Zersetzungspunkt der Lösung gleich der Spannung war, die das ausgeschiedene Metall freiwillig gegenüber der Lösung zeigte. 1 n Kadmiumsulfatlösung z. B. wurde bei 2,03 Volt zersetzt, und bei diesem Werte zeigte die Elektrode, auf der sich das Metall ausgeschieden hatte, $\varepsilon_c = -0{,}72$ Volt; metallisches Kadmium zeigt gegenüber einer solchen Lösung — 0,70 Volt. In manchen Lösungen, z. B. in $AgNO_3$-Lösung, gab die Kathode schon unterhalb des Zersetzungspunktes (0,70 Volt) den Wert, den reines Silber in Silbernitrat gibt. Es rührt dies von dem großen Bestreben der Silberionen her, sich als Metall elektrisch neutral auszuscheiden.

Weiterhin konnte festgestellt werden, daß das Material der indifferenten Elektrode (falls keine Legierungsbildung[2]) stattfindet) ohne Einfluß auf die Werte des Potentialsprunges war. Ob Gold, Platin, Kohle oder sonst ein edleres als das in der Lösung enthaltene Metall Anwendung fand, war von keiner Bedeutung. Daraus geht hervor, daß den Elektroden keine „spezifische Anziehung für die Elektrizität" zugeschrieben werden kann, wozu man früher neigte.

Der Vorgang der Metallausscheidung und -auflösung konnte danach als umkehrbar angesehen werden. Die auf Seite 315 besprochenen erst späterhin ausgeführten Versuche haben allerdings dargetan, daß dieser Schluß der Einschränkung bedarf, insbesondere sobald größere Stromdichten ins Spiel kommen, was bei den damaligen Versuchen freilich nicht der Fall war. Wir wollen von diesen Komplikationen hier absehen.

Wir können uns folgendes Bild von den Vorgängen machen. Tauchen wir eine indifferente Elektrode in eine Metallsalzlösung, so muß eine geringe Menge Ionen aus dem Ionen- in den metallenen Zustand übergehen und sich auf der Elektrode niederschlagen. Dieser Vorgang dauert an, bis die Tendenz der Ionen, sich als Metall niederzuschlagen, gerade durch die elektrostatische Anziehung kompensiert wird; denn die Elektrode ladet sich positiv, die Lösung negativ durch diesen Vorgang. Die sich ausscheidende

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **12**, 333. 1893.

[2]) Darüber siehe Coehn und Dannenberg, Z. f. physik. Chem. **38**, 609. 1901.

Menge wird demnach auch von der Tendenz der Ionen, in dem Ionenzustand zu verharren, abhängig sein. Früher haben wir stets von einer Tendenz des Metalls gesprochen, in den Ionenzustand überzugehen; jetzt sprechen wir, was wir natürlich mit dem gleichen Recht tun können, von einer Tendenz der Ionen, in diesem Zustand zu verharren. Häufig wird auch der Ausdruck Haftintensität gebraucht; er drückt wiederum das Bestreben der Ionen aus, die elektrische Ladung zu behalten. Zahlenmäßig werden diese Ausdrücke dargestellt durch die EK, die nötig ist, um das Ion in den elektrisch neutralen Zustand überzuführen.

Es muß also an der Elektrode ein bestimmter Potentialsprung existieren. Auf der Elektrode haben wir etwas Metall, in der Lösung Metallionen. Der Potentialsprung braucht aber keineswegs (und ist es fast nie) derselbe zu sein, den das betreffende massive Metall, in die Lösung getaucht, zeigt. Denn das auf der Elektrode niedergeschlagene Metall, bzw. seine feste Lösung in der Elektrode hat nicht die Konzentration des massiven Metalls. Diese Auffassung erscheint auf den ersten Blick fremdartig, weil man gewöhnt ist, die Konzentration eines Metalls als unveränderlich anzusehen; jedoch gilt dies nur bis zu einer gewissen Grenze. Ist ein Metall nicht mindestens in molekularer Schicht vorhanden, so wirkt es nicht mehr als „massives" Metall. Dies bestätigen Versuche von Oberbeck[1]) und von Königsberger und Müller[2]). Wurden aus Metallsalzlösungen auf Platinbleche die betreffenden Metalle niedergeschlagen, so zeigten jene, in die entsprechende Metallsalzlösung getaucht, den Potentialsprung des massiven Metalles, sobald eine bestimmte Menge niedergeschlagen war; unterhalb dieser Menge zeigten sie einen niedrigeren Wert entsprechend der geringeren Konzentration. Wenn wir uns erinnern, daß die Gase und die gelösten Stoffe einen von ihrer Konzentration abhängigen Lösungsdruck haben, so wird uns diese Beobachtung nicht in Erstaunen setzen.

Schalten wir nun eine elektromotorische Kraft in dem Sinne zu, daß Metall aus der Lösung ausgeschieden werden soll, so wirken wir der elektrostatischen Anziehung entgegen, und mehr Ionen können sich als Metall ausscheiden. Dadurch wächst aber die Konzentration des festen Metalls, dementsprechend sein Lösungsdruck (P), der einer weiteren Ausscheidung entgegenwirkt, und bald kann diese nicht mehr vonstatten gehen. Es

---

[1]) Wied. Ann. **31**, 336. 1887.

[2]) Physik. Z. **6**, 847 und 849. 1905; **12**, 606. 1911. Z. f. Elektroch. **15**, 742. 1909.

bedarf dazu einer höheren zugeschalteten Spannung. Dies geht so fort, bis die Konzentration des Metalls ihr Maximum erreicht hat, d. h. bis sich die Elektrode wie massives Metall verhält. Dann kann eine dauernde Metallausscheidung ohne weitere Erhöhung der zugeschalteten elektromotorischen Kraft eintreten, natürlich unter der Voraussetzung, daß der osmotische Druck der Metallionen p konstant bleibt. Bei Anwendung starker Ströme ist letzteres nicht mehr der Fall; p verringert sich dauernd, und deswegen wächst auch der Potentialsprung.

Zu beachten ist, daß naturgemäß die Ausscheidung der positiven Ionen an der einen Elektrode untrennbar mit der Ausscheidung negativer an der anderen verknüpft ist. Für die letzteren gelten ähnliche Überlegungen. Wird dort z. B. Sauerstoff ausgeschieden, so wächst die Konzentration des ausgeschiedenen neutralen Gases und erreicht ihr Maximum, wenn die Lösung gesättigt ist. Wird noch mehr ausgeschieden, so entweicht Gas in die Luft.

Hiernach verstehen wir jetzt, daß erst von einer bestimmten EK an ein Elektrolyt dauernd zersetzt werden kann, wenn nämlich, um es nochmals zu wiederholen, die Konzentrationen der an b e i d e n Elektroden ausgeschiedenen neutralen Stoffe ihr Maximum erreicht haben; und wir verstehen ferner, daß eine Elektrode, auf der ein Metall niedergeschlagen wird, bei diesem „Zersetzungswerte" denselben Potentialsprung wie massives Metall hat. Zugleich sehen wir aber auch, daß keine Notwendigkeit vorliegt, daß g l e i c h z e i t i g an beiden Elektroden das Maximum der Konzentration erreicht wird; an der einen wird es schon unterhalb des Zersetzungspunktes der Lösung eintreten können. Dies ist z. B. bei einer Silberlösung der Fall. Der Zersetzungswert liegt für 1 n Silbernitrat bei 0,70 Volt. Der Potentialsprung an der Elektrode, auf der sich Silber ausscheidet, ist aber schon weit unterhalb dieses Zersetzungspunktes gleich dem Potentialsprung, der zwischen massivem Silber und der Lösung besteht.

Die Verhältnisse bei der Polarisation durch Metallionen können als aufgeklärt betrachtet werden. Wir wenden uns nun zur Betrachtung der Erscheinungen, bei denen gasförmige oder gelöste Stoffe ausgeschieden werden. Diese sind etwas verwickelter, und gerade sie haben das Verstehen der Polarisationsvorgänge lange erschwert. Zum leichteren Verständnis wollen wir uns daran erinnern, daß die auf Seite 283 besprochene Kette: platiniertes Platin umgeben von Wasserstoff von Atmosphärendruck / Wasser / platiniertes Platin umgeben von Sauerstoff von Atmosphärendruck, theoretisch bei 17° eine EK von 1,23 Volt

geben soll, tatsächlich wegen der Angreifbarkeit von Platin durch Sauerstoff eine etwas geringere liefert. Diese Kette können wir (praktisch) als umkehrbar betrachten.

Stellen wir Wasserstoff und Sauerstoff nicht unter Atmosphärendruck, sondern unter geringeren Druck, so nehmen die Werte für die EK der Kette ab. Ja, denken wir uns den Druck der beiden Gase nahezu auf Null gebracht, so wird auch die EK auf einen winzigen Wert zusammenschrumpfen. Im letzteren Falle sind wir natürlich imstande, Wasser mit einer ganz minimalen EK zu zersetzen.

Auf den ersten Blick scheint die Tatsache, daß die Wasserzerlegung schon durch minimale EK bewirkt werden kann, mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie im Widerspruch zu stehen. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie fordert, daß zur umkehrbaren Überführung eines Systems aus dem einen in einen anderen Zustand stets die gleiche Arbeit aufgewendet werden muß. Dies ist aber hier tatsächlich der Fall. Wollen wir Wasser umkehrbar in Wasserstoff und Sauerstoff unter Atmosphärendruck verwandeln, so können wir dies einmal unter Verwendung von elektrischer Energie tun. Wir brauchen nur (indem wir von ihren Mängeln absehen) die oben besprochene Wasserstoff-Sauerstoffkette zu nehmen, in der die Gase unter Atmosphärendruck stehen, und eine EK entgegenzuschalten, die die Kraft der Kette gerade überwindet. Dann verwandeln wir allein mit Hilfe von elektrischer Energie Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff unter Atmosphärendruck. Die gleiche Umwandlung können wir uns auf einem anderen Wege ausgeführt denken. Wir nehmen eine Wasserstoff-Sauerstoffkette, in der die beiden Gase unter dem Druck von, sagen wir, einer Zehntel Atmosphäre stehen. Da die EK dieser Kette geringer ist, brauchen wir zur Überführung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff von einer Zehntel Atmosphäre Druck weniger elektrische Energie als vorhin. Die Arbeit, die der Differenz dieser beiden Energiemengen entspricht, müssen wir jedoch gerade leisten, um die Gase von dem Druck einer Zehntel Atmosphäre auf den einer Atmosphäre zu komprimieren, so daß in Summa, wenn auch die Wege verschieden, die Arbeitsleistungen doch gleich geblieben sind.

Bei Anwendung platinierter Elektroden kann also die Wasserbildung und Zersetzung umkehrbar geschehen, und es müßte, selbst wenn die platinierte Elektrode von Sauerstoff gar nicht angegriffen würde, bei Atmosphärendruck Wasser mit einer 1,23 Volt nur um ein weniges übersteigenden EK zersetzt werden können. Bei Anwendung blanker Platinelektroden konnte Wasser erst bei 1,67 Volt zersetzt werden. 1,67 Volt war ja der Zer-

setzungspunkt für alle Säuren und Basen, die Wasserstoff und Sauerstoff als Zersetzungsprodukte liefern. Lange hat es Wunder genommen, daß in letzterem Fall der Zersetzungspunkt so hoch liegt, also eine „Überspannung“ nötig ist, obwohl für Wasserstoff und Sauerstoff nur der Partialdruck der Luft bei diesen Versuchen in Frage kommt. Und weiterhin erschien es merkwürdig, daß der Zersetzungspunkt abhängig war von der Art der indifferenten Elektrode.

Wir sind jetzt imstande, uns diese Ergebnisse zu deuten. Vor allem ist zu betonen, daß wir, wenn wir gewöhnliches Platin oder Gold[1]) als Elektroden verwenden, es nicht mehr mit einem umkehrbaren Übergang der Ionen in das entsprechende Gas unter Atmosphärendruck zu tun haben. Die Elektroden sind zu wenig lösungsfähig für die ausgeschiedenen Gase. Bei unangreifbaren platinierten Elektroden haben wir Gleichgewicht zwischen der in der Flüssigkeit und der in der Elektrode gelösten, sowie der die Elektrode umgebenden Gasmenge. Genügt die aufgewendete EK zur Überwindung der Kraft der Kette, so wird Gas an der Elektrode ausgeschieden; dadurch wird die Konzentration des im Wasser und auch des in der Elektrode gelösten Gases vermehrt. Bald stellt sich aber der alte Zustand wieder her, indem die Elektrode ihren Gasüberschuß an den sie umgebenden Raum, der sehr groß gedacht werden kann, so daß er keine Konzentrationsänderung erleidet, abgibt und auch eine Übersättigung der Flüssigkeit auf diese Weise verhindert. Das bei weiterer Zersetzung sich ausscheidende Gas trifft also immer auf eine gleichbleibende Gaskonzentration, und seine Ausscheidung kann demnach stets bei dem gleichen Wert der EK erfolgen.

Ganz anders steht die Sache bei den nicht platinierten Platin- oder Goldelektroden. Hier ist die Elektrode nur äußerst wenig aufnahmefähig für das Gas, und die Stromdichte kann nicht so gering gehalten werden, daß Bildung und Zersetzung

---

[1]) Verwendet man Kohle als Material, so spielt die Art der letzteren eine erhebliche Rolle. Die Kohle ist sehr aufnahmefähig für Gase. Diese Eigenschaft kommt ihrer Verwendbarkeit als positive Elektrode bei galvanischen Elementen zugute. Im Leclanché-Element z. B. entwickelt sich an der Kohle Wasserstoff, der mit ihrer Hilfe schnell aus der Flüssigkeit an die Luft geschafft wird, was die „Polarisierbarkeit“ des Elements vermindert. Bei längerer Betätigung des Elements kann die Kohle häufig für die Fortführung des ausgeschiedenen Wasserstoffs nicht genügen, das Element „polarisiert“ sich. Gönnt man ihm eine Weile Ruhe, so wird der von der Kohle absorbierte Wasserstoff an die Luft abgegeben oder auch oxydiert, wodurch das Element seine höhere elektromotorische Kraft wieder erlangt: es „erholt sich“.

umkehrbar erfolgen können. Insbesondere treten bei der Ausscheidung eines gasförmigen Bestandteiles Übersättigungerscheinungen auf[1]). Es fehlt hier der Vermittler, der die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases mit der Konzentration des die Elektrode außerhalb der Flüssigkeit umgebenden Gases in meßbarer Zeit ins Gleichgewicht setzt[2]). Von dieser Annahme (die übrigens die Erscheinungen kaum erschöpfend darstellen dürfte)[3]) ausgehend, müssen sich nun die Erscheinungen bei Einschaltung einer allmählich wachsenden EK gerade so gestalten, wie sie das Experiment kennen gelehrt hat. Beginnen wir mit einer geringen EK, so wird, da anfangs die Konzentration des im Wasser gelösten Wasserstoffes und Sauerstoffes gering ist, bald eine kaum merkbare Zersetzung des Wassers eintreten. Bei jeder weiteren Steigerung der angewandten EK wird höchstens so viel Wasser zersetzt, bis das an oder in den Elektroden gelöst bleibende Gas in der Konzentration vorhanden ist, in der es mit platinierten Elektroden kombiniert gerade diese EK geben würde. Eine höhere Konzentration kann offenbar nicht erzielt werden, denn sonst könnte man ein Perpetuum mobile herstellen. Daher haben wir auch am Galvanometer stets einen Ladungsstrom beobachtet, der nach kurzer Zeit aufhörte. Störungen verursacht nur die Diffusion; durch sie wird, indem das Gas von der Elektrode hinweggeführt wird, stetig die Konzentration vermindert, so daß eine neue Zersetzung eintreten kann. Auch hiervon gibt uns das Galvanometer Kunde, indem es nicht völlig in die Nullage zurückkehrt und somit einen, wenn auch minimalen Strom, den „Reststrom", anzeigt. Wird nun allmählich durch Einschaltung einer stärkeren EK die Konzentration des ausgeschiedenen Gases immer weiter gesteigert, so wird diese schließlich so groß, daß das Gas in dem Maße, in dem es neu hinzukommt, entweicht. Ist dieser Punkt einmal erreicht, so kann nun ohne weitere Konzentrationssteigerung des ausgeschiedenen Gases Wasser zersetzt werden, und wir beobachten den sogenannten Zersetzungspunkt, d. h. den Punkt, oberhalb dessen auch ohne Diffusion Wasser dauernd zersetzt werden kann. Er wird, je weniger Diffusion der ausgeschiedenen Bestandteile von der unmittelbaren Umgebung der Elektrode in die übrige Flüssigkeit hinein stattgefunden hat, desto schärfer hervortreten, und die Galvanometerbeobachtung ergibt in der Tat manchmal geradezu einen Sprung beim Zersetzungspunkt.

---

[1]) Vgl. z. B. Innes und Adler J. Am. Chem. Soc. **41**, 197. 1919; Chem. Zentralbl. **1919**, III, 695.

[2]) Durch Annahme von in Platin löslichen instabilen Platin-Gasverbindungen wird an den Betrachtungen prinzipiell nichts geändert.

[3]) Pring, Z. f. Elektroch. **19**, 255. 1913.

Die Übersättigung und damit die Überspannung wird offenbar mit den an der Elektrode wirksamen Kapillarkräften in Zusammenhang stehen und demnach von der Art der Metalle, ihrer Oberflächenbeschaffenheit und auch von ihren Verunreinigungen, wie schon angedeutet, abhängen. Tatsächlich ist ein Parallelgehen von Randwinkel und Überspannung gefunden worden[1]).

Die Entwicklung des Gases beim Zersetzungspunkt braucht keineswegs immer in Form von Bläschen zu erfolgen; die Erfahrung hat gelehrt, daß der Punkt der Bläschenbildung, bei dessen Beobachtung übrigens allerhand Zufälligkeiten und das subjektive Moment stark mitspielen, häufig später liegt. Damit in Zusammenhang hat sich gezeigt, daß der Zersetzungspunkt vom äußeren Druck unabhängig, der andere Punkt von ihm abhängig ist[2]).

Der große Einfluß des Elektrodenmaterials auf den Zersetzungspunkt kommt in den Versuchen von Coehn und Dannenberg[3]) und von Caspari[4]) zum Ausdruck. Die beiden ersten Forscher bestimmten die kathodischen Zersetzungspunkte für verschiedene Metalle, meistens in 1 n Schwefelsäure, und fanden, wenn man den Potentialsprung an der umkehrbaren platinierten Platinelektrode gleich Null setzt, folgende Werte in Volt für ε_h: Pd + 0,26, Pt ± 0,00, Fe — 0,03, Au — 0,05, Ag — 0,07, Ni — 0,14, Cu — 0,19, Al — 0,27, Pb — 0,36, Hg — 0,44. Nur beim Palladium zeigt sich eine Erleichterung der Wasserstoffabscheidung, die sicher auf Legierungsbildung zurückzuführen ist, bei allen anderen treten erhebliche Überspannungen ein, und zwar bei den Metallen mit der geringsten Okklusionsfähigkeit die größten.

Genau die gleiche Reihenfolge und die gleichen Unterschiede der Zersetzungswerte wurden bei der kathodischen Polarisation der Metalle in KOH gefunden, woraus zu entnehmen ist, daß auch hier nur eine Wasserstoffabscheidung und keine Bildung einer Alkalilegierung beim Zersetzungspunkt vorliegt. Nicht einmal das Quecksilber fällt aus der Reihe heraus, ein deutlicher Beweis, daß auch hier bei schwachen Strömen Wasserstoff primär entwickelt wird. Erst bei höheren Potentialen treten die namentlich an Zinn- und Bleikathoden von Haber, Sack[5]) und Bredig näher studierten Erscheinungen der Auflockerung und

---

[1]) G. Möller, Z. f. physik. Chem. **65**, 226. 1909.
[2]) Wulf, Z. f. physik. Chem. **48**, 87. 1904.
[3]) Z. f. physik. Chem. **38**, 609. 1901.
[4]) Z. f. physik. Chem. **30**, 89. 1899.
[5]) Z. f. anorg. Chem. **34**, 286. 1903.

Zerstäubung ein, die auf die Bildung einer Alkalilegierung zurückzuführen sind.

Bestimmt man, wie Caspari es tat, diejenige EK, die man aufwenden muß, um eine sichtbare Gasentwicklung zu erhalten, so erhält man höhere Werte in derselben Reihenfolge. Die höchsten zeigten Zn — 0,70, Hg — 0,76.

Diese Zahlen sind auch für die rein chemische Auflösung der Metalle in Säuren von Interesse. Aus der Tabelle auf Seite 263 kann man ersehen, daß Zink aus Lösungen, die je ein Grammion Zn^{++} und H^+ enthalten, Wasserstoff mit $\varepsilon_h = -0{,}76$ Volt unter normalen Verhältnissen zu entwickeln bestrebt ist. Da die Überspannung aber 0,70 Volt beträgt, so löst sich Zink in einer solchen Lösung nur sehr träge auf. Durch Vermehrung der Zinkionen und Verminderung der Wasserstoffionen kann man die Auflösung verlangsamen, bezw. zum Stillstand bringen; durch umgekehrte Änderung der Ionenkonzentrationen kann man sie verstärken.

Technisches Zink zeigt einen geringeren Überspannungswert, daher seine leichtere Auflösbarkeit. Wird es amalgamiert, so wird es schwerer angreifbar, was mit der Erhöhung des Überspannungswertes in Zusammenhang steht; reines Zink erleidet durch Amalgamation keine wesentliche Veränderung.

Aber nicht der Wasserstoff allein, auch der Sauerstoff zeigt bei seiner Ausscheidung Überspannungen, die je nach Art der Anode wechseln. Coehn und Osaka[1]) bedienten sich als Elektrolyten 1 n KOH, maßen das Anodenpotential gegen eine konstante Wasserstoffelektrode, die ebenfalls von 1 n KOH umspült wurde, und erhielten so folgende Werte für die Zersetzungspunkte: Au 1,75, Pt (blank) 1,67, Pd 1,65, Cd 1,65, Ag 1,63, Pb 1,53, Cu 1,48, Fe 1,47, Pt (platiniert) 1,47, Co 1,36, Ni (blank) 1,35, Nickel (schwammig) 1,28. Bemerkenswert ist hier einmal, daß der Zersetzungspunkt in diesem Fall auch den Punkt angibt, bei dem die sichtbare Sauerstoffentwicklung einsetzt, und sodann, daß die Reihenfolge der Metalle eine ganz andere wie beim Wasserstoff ist. Für die technische elektrolytische Wasserzersetzung ergibt sich der Hinweis, daß bei Anwendung von Nickelanoden die gleiche Leistung mit geringstem Energieaufwande erreicht wird. Wird der Gleichstrom mit Wechselstrom überlagert, so tritt an Platinanoden in Lösungen von H_2SO_4 und NaOH eine starke depolarisierende Wirkung auf[2]).

---

[1]) Z. f. anorg. Chem. **34**, 86. 1903.

[2]) Grube, Z. f. Elektroch. **24**, 237. 1918. Reitlinger, ibidem **20**, 261. 1914.

Auch die Halogene können bei ihrer Abscheidung an Platin Überspannungen zeigen[1]).

Wir können weiterhin die Frage aufwerfen: Wird die Reihenfolge dieser Überspannungswerte, die in nahezu stromlosem Zustande bestimmt sind, übereinstimmen mit der Reihe der Überspannungen, die sich bei der Elektrolyse mit höheren Stromdichten einstellen, und werden die letzteren wesentlich höher sein? Von Tafel[2]) sind derartige Bestimmungen ausgeführt worden. Die nachstehenden Werte ε_h sind die zeitlich maximalen Werte für die kathodische Überspannung in 2 n H_2SO_4 bei konstant gehaltener Stromdichte von 0,1 Ampere pro Quadratzentimeter, Scheidung von Anoden- und Kathodenraum, t = 12°.

Hg	—1,30	Cd	—1,22	Au	—0,95	Ni	—0,74
Pb (poliert)	—1,30	Sn	—1,15	Ag	—0,93 (?)	Pt (platin.)	—0,07
Pb (rauh)	—1,23	Bi	—1,00	Cu	—0,79		

Zu bemerken ist, daß die Überspannungswerte für bestimmte Stromdichten bei manchen Metallen von der Vorgeschichte der Elektrode abhingen, z. B. von der Stromdichte, mit der die Kathode vorher polarisiert wurde. Bei allen Metallen änderte sich das Potential mit der Zeit langsam; die zeitliche Änderung und die Abhängigkeit von gewissen Einflüssen war bei den einzelnen Metallen verschieden. Zutritt der Anodenflüssigkeit erniedrigte im allgemeinen die Potentiale. Die maximalen Werte wurden an Quecksilber und Blei fast momentan erreicht, an Kupfer, Nickel, Gold sehr langsam; an blankem Platin konnte ein endgültiges Maximum überhaupt nicht erreicht werden. Mit steigender Temperatur sanken die Potentiale.

Für Anodenpotentiale liegen die Verhältnisse ähnlich, wie Versuche von Förster und Müller[3]) und Förster und Piguet[4]) in 2 n KOH zeigen.

Schließlich sei ein Befund von E. Müller[5]) erwähnt, nach dem der Zusatz von Fluorionen die anodische Überspannung an Platin stark erhöht. Daraus, wie aus den soeben erwähnten Versuchen von Tafel geht hervor, daß die Überspannung auch von der Natur des Elektrolyten abhängt, ein Umstand, den wir

---

[1]) Förster und Yamasaki, Z. f. Elektroch. **16**, 321. 1910.
[2]) Z. f. physik. Chem. **50**, 712. 1905. Die Potentialänderung, die durch die an der Elektrode eintretende Konzentrationsänderung der H^+ bewirkt wird, ist, wie die Versuche mit platiniertem Platin zeigen, zu vernachlässigen.
[3]) Z. f. Elektroch. **8**, 527. 1902.
[4]) Z. f. Elektroch. **10**, 714. 1904.
[5]) Z. f. Elektroch. **10**, 753. 1904; **13**, 257. 1907.

schon bei der Besprechung der elektrolytischen Versuche mit Metallelektroden kennen gelernt haben (S. 315).

Die Überspannung bei der Ausscheidung des Wasserstoffes haben wir bisher wesentlich auf Übersättigungserscheinungen zurückzuführen versucht. Daneben können aber noch andere Ursachen auftreten. Wird z. B. die Nachbildungsgeschwindigkeit der H^+ aus dem nicht dissoziierten Wasser sehr klein, so muß sich die Konzentration der H^+ an der Elektrode in nicht H^+ reichen Lösungen bei passender Stromdichte stark verringern und dadurch der Potentialsprung steigen. Wir hätten dann auch ohne Übersättigung Überspannung. Die gleichen Betrachtungen gelten für die OH^-. Auch die Langsamkeit der Reaktion $2\,H \longrightarrow H_2$ kann eine Ursache der Überspannung sein. Insgesamt können wir sagen, daß zu langsame Reaktionsgeschwindigkeit oder zu langsame Beseitigung der Übersättigung wie bei den Metallen so auch beim Wasserstoff und Sauerstoff die Ursache von Polarisationserscheinungen sein können[1]).

Nach den früheren Auseinandersetzungen ist die elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette abhängig von der Konzentration der beiden Gase; ob wir als Elektrolyten Säure oder Base verwenden, ist beinahe gleichgültig. Die elektromotorische Kraft der Kette setzt sich zusammen aus dem Potentialsprung an der Wasserstoffelektrode und dem Potentialsprung an der Sauerstoffelektrode. Bei gegebener Gaskonzentration ist der erste abhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen, der zweite von der Konzentration der Hydroxylionen. Da jedoch nach dem Massenwirkungsgesetz das Produkt der Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxylionen stets (nahezu) konstant ist, gleichgültig, welche anderen Stoffe sonst noch in Lösung vorhanden sind, so kommt es, daß, wenn auch die Werte für die Einzelpotentialsprünge mit dem Wechsel der einheitlichen Lösung stark schwanken, doch ihre Summe den gleichen Wert behält[2]). Abgesehen von Metallsalzlösungen, die durch Wasserstoff reduziert, und solchen von Chloriden, Bromiden, Jodiden usw., die durch freien Sauerstoff oxydiert werden können, spielen bei Verwendung von so schwachen Strömen, wie sie zur Bestimmung der Zersetzungswerte angewandt wurden, nur die Ionen des

---

[1]) Siehe auch Le Blanc, Z. f. Elektroch. **17,** 677. 1911, wo über eine chemisch-passive unpolarisierbare Elektrode berichtet wird. Literaturangaben findet man bei Bennett und Thompson, Z. f. Elektroch. **22,** 233. 1916, Zahlenangaben bei Thiel und Breuning, Z. f. anorg. Chem. **83,** 329. 1913 und bei Newbery, J. Chem. Soc. London **109,** 1051. 1916.

[2]) Genaueres bei L. Glaser, Z. f. Elektroch. **4,** 355. 1898.

Wassers, nicht die des gelösten Elektrolyten, eine Rolle, und wir können mit dieser Einschränkung den Satz aussprechen: Bei der Elektrolyse findet eine primäre Wasserzersetzung statt. Die Leitung geschieht durch sämtliche in der Lösung vorhandene Ionen; an den Elektroden geht jedoch der Vorgang vor sich, der am leichtesten geschehen kann, und dies ist eben sehr häufig die Ausscheidung von Wasserstoff- und Hydroxylionen. So haben wir z. B. bei der Elektrolyse von K_2SO_4 keinerlei Anlaß, das Kalium und das SO_4-Radikal ausgeschieden zu denken und diese sekundär auf das Wasser einwirken zu lassen. Die Tatsache, daß jede Säure und Base, sofern sie nicht einen niedrigeren Zersetzungspunkt zeigt, bei 1,67 Volt zersetzt wird, läßt sich kaum anders deuten, als daß hierbei stets der gleiche Vorgang Platz greift. Fände eine sekundäre Wirkung, also Ausscheidung des Radikals mit nachfolgender Wirkung auf das Wasser statt, so müßte man erwarten, daß die Zersetzungspunkte nicht für alle gleich sind, sondern je nach der Schnelligkeit der Einwirkung schwanken; für die Essigsäure z. B. müßten wir ein höheres Potential erwarten, da bei der Elektrolyse mit stärkeren Strömen nur sehr wenig Sauerstoff dem Anodengase beigemischt ist, also die Einwirkung des CH_3COO-Radikals auf das Wasser nur sehr langsam vor sich gehen kann. Ob auch bei stärkeren Strömen in der Hauptsache eine primäre Wasserzersetzung stattfindet, wird, bei gegebener Konzentration, offenbar davon abhängen, ob die Neubildungsgeschwindigkeit der H^+ und OH^- aus dem nicht dissoziierten Wasser genügend groß ist. Wir kommen darauf noch zurück.

Hier sei noch besonders betont, daß die frühere Annahme, welche stets die Ionen primär sich ausscheiden ließ, die durch Stromleitung an die Elektrode kamen, und die ausgeschiedenen Bestandteile dann sekundär auf Wasser oder andere Stoffe einwirken ließ, als nicht sachgemäß erscheint. Daß Leitung des Stromes und Zersetzung an den Elektroden gar nicht in dem engen Zusammenhang stehen, in den sie früher gebracht wurden, zeigt schon die einfache Überlegung, daß bei der Elektrolyse eines jeden Elektrolyten an jeder Elektrode mehr Ionen ausgeschieden werden, als durch Wanderung hinzukommen (S. 63). Es muß also unter allen Umständen auch ein Teil von den an der Elektrode ursprünglich vorhandenen Ionen, die gar nicht gewandert sind, ausgeschieden werden.

Entschieden vorzuziehen dürfte folgende schon kurz erwähnte Auffassung sein: Stromleitung und Ausscheidung an der Elektrode stehen nicht in engem Zusammenhang. An der Stromleitung beteiligen sich sämtliche vorhandene Ionen; an der Elek-

trode werden jedoch stets die Ionen zuerst ausgeschieden, zu deren Ausscheidung die geringste Arbeitsleistung erforderlich ist, und so kann es kommen, daß Ionen, die an der Stromleitung kaum einen meßbaren Anteil haben, bei der Zersetzung an den Elektroden eine Hauptrolle spielen, sofern sie nur schnell genug nachgebildet werden.

Nachstehendes Beispiel zeigt die Einfachheit der neueren Auffassung gegenüber der älteren. Wir elektrolysieren mit nicht zu starkem Strom ein ziemlich konzentriertes Gemisch von Kalium-, Kadmium-, Kupfer- und Silbersalzen in saurer wässeriger Lösung zwischen Platinelektroden. Durch Leitung kommen gleichzeitig K^+, Cd^{++}, H^+, Cu^{++} und Ag^+ an die Kathode. Das experimentelle Resultat ist, daß zuerst nur metallisches Silber ausgeschieden wird; nach einiger Zeit beginnt, wenn die Anzahl der vorhandenen Silberionen für die Stromdichte nicht mehr genügt, auch die Ausscheidung des Kupfers, dann die des Kadmiums und schließlich die des Wasserstoffs. Ist hier nicht der denkbar einfachste Ausdruck für das Versuchsergebnis durch den Satz gegeben: Zuerst kommen (primär) die Ionen zur Ausscheidung, die den geringsten Arbeitsaufwand benötigen, bzw. den größten Arbeitsgewinn geben; die andern müssen sich gedulden, bis nach Entfernung ersterer die Reihe an sie kommt? Der Vorgang vollzieht sich glatt und übersichtlich.

Und wie ist es mit der andern Auffassung? Da werden Kalium, Kadmium, Wasserstoff, Kupfer und Silber gleichzeitig ausgeschieden, das Kalium kann nun aus dem Wasser Wasserstoff, sowie aus dem Kadmiumsalz Kadmium, aus dem Kupfersalz Kupfer, aus dem Silbersalz Silber fällen (denn man kann nicht gut annehmen, daß sich stets unmittelbar neben dem Kalium ein zum Ausfällen bereites Silberteilchen vorfinden wird, sondern das Kalium wird das zufällig vorhandene beliebige Metallteilchen ausfällen müssen). Der Wasserstoff wieder kann aus dem Kadmiumsalz Kadmium, aus dem Kupfersalz Kupfer, aus dem Silbersalz Silber fällen. Das Kadmium muß weiter aus dem Kupfersalz Kupfer und aus dem Silbersalz Silber und endlich das Kupfer aus dem Silbersalz Silber fällen. Es ist diese Auffassung des Vorganges doch gewiß nicht als einfach zu bezeichnen, und wozu nur die Annahme aller dieser sekundären Reaktionen, die niemand beobachtet hat und ohne die man auskommen kann!

Nach diesen Erörterungen können wir auch das bei der Bestimmung der Zersetzungswerte mit unplatinierten Platinelektroden erhaltene Zahlenmaterial leicht verstehen. Wir betrachten zuerst die Stoffe, bei denen Wasser zersetzt wird. Basen und Säuren müssen die gleichen Werte geben, da, wie oben schon gesagt, die Produkte der Wasserstoff- und Hydroxylionen-

konzentrationen an den Elektroden und demnach auch die Summen der Potentialsprünge den gleichen Wert behalten. Bei der Elektrolyse von Salzen müssen wir höhere Werte bekommen, da an der Elektrode, an der sich Wasserstoff ausscheidet, Basis entsteht, wodurch die Konzentration der Wasserstoffionen zurückgedrängt wird und der Potentialsprung steigt. Ein gleiches gilt für die andere Elektrode, an der sich Säure bildet, wodurch die Konzentration der Hydroxylionen verringert wird. Je weniger dissoziiert die Basis und die Säure sind, desto geringer wird der Anstieg sein, was auch beobachtet worden ist.

Da stets das Ion ausgeschieden wird, zu dessen Ausscheidung die geringste elektromotorische Kraft nötig ist, so kommen außer den Wasserstoff- und Hydroxylionen, vorausgesetzt, daß diese in genügender Menge vorhanden sind, die andern nur dann in Betracht, wenn die zu ihrer dauernden Ausscheidung nötige elektromotorische Kraft geringer ist. Deswegen liegt der Zersetzungswert der Halogenwasserstoffsäuren usw., die keinen Sauerstoff ausscheiden, tiefer als der von den Sauerstoff ausscheidenden Säuren; und während bei den Säuren und Basen, die in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt werden, der Zersetzungswert von der Konzentration unabhängig ist, da das Produkt der Wasserstoff- und Hydroxylionen den gleichen Wert behält, steigt er bei den Halogenwasserstoffsäuren mit fallender Konzentration, weil die Halogen- und Wasserstoffionen an Zahl abnehmen. Infolge letzteren Umstandes steigt die Konzentration der Hydroxylionen. Schließlich wird eine Verdünnung erreicht werden, bei der Sauerstoff leichter als Halogen dauernd entwickelt werden kann, und die Säure muß dann den Zersetzungspunkt des Wassers zeigen. Diesen Fall haben wir bei der Chlorwasserstoffsäure verwirklicht gesehen. Daß sich die vorstehend geschilderten einfachen Beziehungen experimentell haben auffinden lassen, ist um so bemerkenswerter, als es sich ja bei den unplatinierten Platinelektroden gar nicht um „umkehrbare“ Elektroden handelt, für die allein wir strenge Gesetzmäßigkeiten haben ableiten können.

Bisher haben wir davon gesprochen, daß bei der Aufnahme der Stromspannungskurve irgend eines Elektrolyten ein einziger Zersetzungswert zu finden ist, der sich unter Benutzung der Hilfselektrode in einen anodischen und kathodischen Potentialsprung zerlegen läßt. Nun haben aber neuere Messungen von Nernst[1]), Glaser[2]), Bose[3]), Coehn (l. c.) und anderen

[1]) Berl. Ber. **30,** 1547. 1897.
[2]) Z. f. Elektroch. **4,** 355. 1898.
[3]) Z. f. Elektroch. **5,** 153. 1898.

gezeigt, daß man mit Hilfe verfeinerter Messung unter Umständen mehr als einen Zersetzungspunkt finden kann.

Man verfährt am besten in der Weise, daß man die zu untersuchende Elektrode mit einer beliebigen anderen, einem Galvanometer und einer willkürlich zu ändernden EK in einen Stromkreis schaltet, sie außerdem mit einer unpolarisierbaren Hilfselektrode kombiniert und nun bei Aufstellung der Strom- (besser Stromdichte-)Spannungskurve als Spannungswerte die EK der Kette: Hilfselektrode –Versuchselektrode mißt. Bei dieser Anordnung kommt es auf die Beschaffenheit der dritten Elektrode gar nicht an, weil zu einer bestimmten Stromdichte (natürlich bezogen auf die Versuchselektrode) bei gegebener Lösung stets dieselbe EK der Hilfskette gehört, und man kann die Vorgänge an der Anode und Kathode, wozu man die Versuchselektrode abwechselnd macht, besser als zuvor sondern.

Zunächst konnte festgestellt werden, daß in 1 n Säurelösungen bei Anwendung von Platinelektroden zwei anodische Zersetzungswerte $\varepsilon_h = 1{,}14$ und $= 1{,}67$ Volt und nur ein kathodischer $\varepsilon_h = 0{,}0$ Volt vorhanden waren.

Wie können wir nun diesen unteren anodischen Zersetzungspunkt des Wassers erklären? Im Anschluß an unsere frühere Annahme, daß der Zersetzungspunkt bei 1,67 Volt eine Folge von Übersättigungserscheinungen ist und, wie beobachtet, mit dem Elektrodenmaterial wechselt, können wir sagen, daß auch die gewöhnlichen Platinelektroden einen, wenn auch sehr geringen, so doch genügenden Grad von Reversibilität, möglicherweise infolge der Bildung eines Zwischenproduktes von Metall und Sauerstoff, besitzen, um für feinere Messungen noch deutlich eine dauernde Zersetzung bei 1,14 Volt, dem Wert der reversiblen Bildung: $4\,OH^- + 4\,F\,(+) \rightleftarrows 4\,OH \rightleftarrows 2\,H_2O + O_2$ (von Atmosphärendruck bei 1 n H^+-Konzentration) erkennen zu lassen. Der erste anodische Zersetzungswert käme danach einem umkehrbaren Vorgange zu, der zweite deutlichere der Auslösung der Übersättigungserscheinungen, und damit stimmt überein, daß der erste Wert vom Anodenmaterial unabhängig gefunden wurde[1]), während der zweite, wie wir wissen, mit ihm wechselt. Der Vorgang bei letzterem läßt sich durch folgendes Schema ausdrücken: $4\,OH^- + 4\,F\,(+) \rightleftarrows 4\,OH \rightleftarrows 2\,H_2O + O_2$

[1]) Infolge der auf S. 283 erwähnten, hier vernachlässigten Unregelmäßigkeit der Sauerstoffelektrode, der zufolge der theoretische Wert von 1,23 Volt nicht völlig erreicht, sondern nur 1,12 (also nahezu 1,14) erzielt wird, dürfte eine völlige Unabhängigkeit vom Anodenmaterial nicht vorhanden sein. Bornemann hat übrigens bei Platin, das mit Wasserstoffsuperoxyd vorbehandelt war, in 1 n H_2SO_4 den Zersetzungspunkt 1,23 gefunden. Z. f. Elektroch. **15**, 673. 1909.

(spurenweise gelöst in hoher Konzentration) $\longrightarrow O_2$ (von Atmosphärendruck). Der durch den einseitig gerichteten Pfeil gekennzeichnete Vorgang kann nur einseitig verlaufen und bewirkt den Verlust an freier Energie.

Man könnte erwarten, daß für die Metalle, die eine erhebliche Überspannung in bezug auf die Wasserstoffabscheidung zeigen, auch noch ein reversibler kathodischer Zersetzungspunkt bei $\varepsilon_h = \pm 0{,}0$ Volt in 1 n H^+-Konzentration aufzufinden wäre, doch ist dies bisher nicht der Fall gewesen.

Man hat die beiden Zersetzungspunkte noch auf andere Art zu erklären versucht unter Heranziehung der theoretisch sicherlich gerechtfertigten Annahme, daß in dem Wasser außer OH^- noch O^{--} vorhanden sind. (Siehe S. 273, Anm.)

Daß bei höheren Stromdichten wirklich OH^- entladen werden, dafür spricht die Beobachtung von Riesenfeld[1]), daß bei der Elektrolyse von Kalilauge bei Temperaturen unter 0° anodisch eine merkliche Bildung von Wasserstoffsuperoxyd stattfindet: $2\,OH^- + 2\,F\,(+) = H_2O_2$.

Schließlich ist der Befund der auf Seite 342 erwähnten Forscher von großem Interesse, daß oberhalb des anodischen Zersetzungswertes 1,67 Volt sich noch andere nachweisen lassen; so zeigte z. B. Schwefelsäure bei der Elektrolyse mit Platinelektroden vier derartige Punkte, oberhalb deren eine sprungweise beschleunigte Elektrolyse stattfand: $\varepsilon_h = 1{,}14$; 1,67; 1,95; 2,6 Volt. Bei den Basen zeigten sich analoge Verhältnisse. Dies Ergebnis legt den Gedanken nahe, daß sich noch andere Ionenarten außer den OH^-, bzw. H^+ an der Elektrolyse beteiligen, und es erscheint plausibel, wenn der Zersetzungswert von 1,95 Volt mit der nun beginnenden Teilnahme der SO_4^{--} und der Punkt von 2,6 mit der der HSO_4^- in Zusammenhang gebracht wird; oder es können auch neue Oxydationsprodukte, wie Peroxyde, entstehen. Außerdem ergibt sich hieraus, daß die Neubildungsgeschwindigkeit der H^+, bzw. OH^- aus dem nicht dissoziierten Wasser nicht besonders groß sein kann, denn andernfalls würden diese Werte nicht zu finden gewesen sein, und wir kommen zu der Einsicht, daß der bei stärkeren Strömen entwickelte Sauerstoff (bzw. Wasserstoff) zum größten Teil sekundären Ursprungs ist, entstanden durch Einwirkung der in Freiheit gesetzten Radikale auf das Wasser.

Nachstehend seien die „anodischen" Zersetzungswerte einiger Säuren (außer bei 1,14 Volt) gegeben, welche unter Benutzung einer großen unpolarsierbaren Kathode erhalten wurden.

---

[1]) Berl. Ber. **42**, 2977. 1909.

Name	Norm. Konzentr.	1. Zers.-Punkt	2. Zers.-Punkt	3. Zers.-Punkt
Salpetersäure	2,3	1,66	1,88	
Phosphorsäure	2,3	1,67	1,96	2,18
Ameisensäure	3,5	1,69	1,88	
Essigsäure	3,5	1,67	2,05	
Propionsäure	3,5	1,68	2,20	
Buttersäure	3,5	1,67	2,35	
Valeriansäure	3,5	1,67	—	
Weinsäure	1,2	1,66	1,85	2,2
Benzoesäure	gesätt.	1,67	2,0	
Phtalsäure	„	1,68	1,97	2,6

Eine gewisse Bestätigung für die soeben gemachte Annahme, daß jeder Zersetzungspunkt, d. h. jede Unstetigkeit der Stromspannungskurven, den Eintritt einer neuen chemischen Reaktion anzeigt, gewähren die Versuche von Bose (l. c. Fig. 32). Er benutzte als Elektrolyten 0,965 n Salzsäure, der wechselnde Mengen KBr zugesetzt waren. Bei starker Br^--Konzentration bekam er nur einen anodischen Zersetzungspunkt, nämlich den für Br^-, bei zu schwacher Br^--Konzentration bekam er ebenfalls nur einen, aber jetzt den für Cl^-. Nur bei bestimmter Br^--Konzentration (0,001 n KBr, Kurve IV) ergaben sich zwei Knickpunkte, für Br^- und für Cl^-. Zwischen diesen beiden Knickpunkten verlief die Kurve zuerst vertikal, dann mit mäßiger Neigung, die in vielen Fällen völlig in eine Horizontale, ja mitunter sogar in eine Neigung nach unten überging. Man nimmt an, daß ein derartiger horizontaler Teil dann auftritt, wenn der primär durch Elektrolyse verschwindende Stoff an der Elektrode nahezu ganz erschöpft ist.

Anodenkurven für Br- und Cl-Abscheidung aus salzsauren KBr-Lösungen.

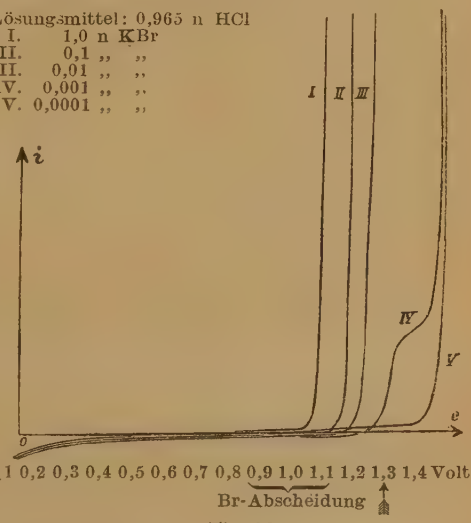


Fig. 32.

Eine weitere Stütze für die entwickelte Annahme bieten

die Resultate von Preuner[1]), der bei der Untersuchung der Essigsäure und Propionsäure zwar den zweiten Zersetzungspunkt höher als vorhin angegeben, nämlich bei 2,54 und 2,58 Volt, fand, aber von dieser Spannung an auch ein deutliches prozentuales Anwachsen von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen im Anodengase feststellen konnte.

Man wird nicht so weit gehen dürfen, jeden Knickpunkt in der Stromspannungskurve eo ipso als Beweis für die nun eintretende Teilnahme einer neuen Ionenart anzusehen[2]); auch andere neu eintretende Vorgänge, eventuell auch Änderungen der Elektrodenoberfläche, können die Ursache dafür sein. Die Aufklärung der einzelnen Fälle bleibt die Aufgabe der Spezialforschung.

Bedeutung des Elektrodenpotentials für elektrolytische Trennungen sowie für die Darstellung neuer Verbindungen. Katalytische Wirkungen. Aus der Tatsache, daß die verschiedenen Metalle verschiedene Zersetzungspunkte haben, ergibt sich die von Le Blanc gezogene Folgerung, deren Richtigkeit auf seine Veranlassung von Freudenberg[3]) bestätigt worden ist, daß es glücken muß, durch stufenweise Steigerung der EK aus einem Gemisch von Metallsalzen die verschiedenen Metalle nacheinander quantitativ abzuscheiden[4]). Hat man z. B. ein Gemisch von

---

[1]) Z. f. physik. Chem. **59,** 682. 1907; vgl. auch Liebreich, Z. f. Elektroch. **27,** 94. 1921.

[2]) Siehe z. B. eine Stromspannungskurve bei Fresenius, Z. f. physik. Chem. **80,** 481. 1912.

[3]) Z. f. physik. Chem. **12,** 97. 1893.

[4]) Bemerkt muß werden, daß schon in den achtziger Jahren von M. Kiliani auf die Möglichkeit hingewiesen wurde, durch Abstufung der EK elektrolytische Trennungen vorzunehmen. Er hat auch die Trennung von Kupfer und Silber auf diesem Wege ausgeführt. Er kam auf diesen Gedanken infolge der Verschiedenheit der Wärmetönungen, die die einzelnen Metalle zeigen, und berechnete aus diesen auch direkt die zur Abscheidung der einzelnen nötige elektrische Energie. In dieser Weise darf die Rechnung, wie wir gesehen haben, nicht geführt werden. Vielleicht trägt dieser Umstand mit die Schuld, daß seine Anregung spurlos vorüberging — mir selbst sind Kilianis Arbeiten erst später bekannt geworden —, wohl mehr aber noch die allgemeine Unklarheit über die bei der Polarisation eintretenden Verhältnisse. Man war sich keineswegs darüber klar, daß erst oberhalb einer bestimmten angewandten elektromotorischen Kraft dauernd Metall abgeschieden werden kann, unterhalb nur analytisch nicht in Betracht kommende oder gar unwägbare Mengen. Man neigte vielmehr zu der Meinung, daß auch bei niederen Kräften ganz gut merkbare Mengen Metall niedergeschlagen würden. Nach dieser Ansicht mußte eine durch Regelung der elektromotorischen Kraft ausgeführte Trennung zweier Metalle als ein zufälliges und nicht als ein den Verhältnissen nach notwendiges Ergebnis erscheinen.

Kupfer- und Kadmiumsalzen und wählt die EK derart, daß sie zur dauernden Ausscheidung des Kadmiums noch nicht genügt, wohl aber zur Ausscheidung des Kupfers, so bekommt man das Kupfer allein quantitativ aus der Lösung heraus. Ist alles Kupfer ausgeschieden, so hört der Strom einfach auf, so daß eine Beobachtung der Elektrolyse und ein Abpassen nicht weiter nötig ist. Zwar wächst die zur Ausscheidung des Kupfers nötige Kraft, je verdünnter die Lösung wird, in der durch die bekannte Formel

$$E = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P}{p}$$

gegebenen Weise, da aber das Wachstum, wenn eine ursprünglich 0,1 n Lösung $0{,}1 \cdot 10^{-5}$ n (Grenze der analytischen Nachweisbarkeit) geworden ist, nicht ganz 0,3 Volt für ein einwertiges und halb soviel für ein zweiwertiges Metall beträgt, so ist dieser Umstand, sofern die Lösungsdrucke nur einigermaßen verschieden sind, nicht hinderlich. Nach Ausscheidung des Kupfers verstärkt man die elektromotorische Kraft und scheidet das Kadmium aus. Auf diesem Wege haben sich eine Anzahl Trennungen, die bisher, wo man nur die Stromdichte, nicht aber die elektromotorische Kraft regulierte, nicht geglückt waren, ausführen lassen, und man wird fortan bei allen Elektrolysen diesen Umstand im Auge zu behalten haben. Komplikationen können durch Bildung von Legierungen, bzw. chemischen Verbindungen, auch durch Passivitätserscheinungen[1]), eintreten, die unter Umständen eine völlige Trennung vereiteln. Neuerdings hat man auf Grund dieser Gesichtspunkte auch eine vollkommenere Trennung einzelner Radioelemente erreichen können[2]).

Neben den neutralen oder sauren Lösungen eignen sich besonders die Lösungen der Doppelverbindungen mit oxalsaurem Ammonium oder Cyankalium zu solchen Trennungen. In letzteren können vielfach Metalle voneinander geschieden werden, deren Trennung in saurer Lösung nicht mehr glückt. So kann Platin von den ihm nahestehenden Metallen Silber, Quecksilber, Gold, d. h. von den Metallen mit wenig verschiedenem Lösungsdruck, in saurer Lösung nicht geschieden werden, wohl aber gelingt die Scheidung vorzüglich in Cyankaliumlösung. Es beruht dies auf der Bildung des komplexen Salzes $2\,K^+$, $Pt(CN)_6^{--}$, dessen negatives Ion nur zu einem außerordentlich geringen Teil in Pt^{++} und $6\,CN^-$ gespalten ist. Infolge dieser äußerst geringen Ionen-

---

[1]) Förster, (Referat), Z. f. Elektroch. **17**, 877. 1911. B. P. Richardson, Z. f. anorg. Chem. **84**, 277. 1913.

[2]) Paneth und von Hevesy, Monatsh. d. Chem. **34**, 1593. 1913; von Hevesy, Chem. Ztg. **1919**, 203.

konzentration wird das Platin von Strömen mit einer für die Ausscheidung der anderen Metallionen genügenden EK nicht gefällt. Auch in der Praxis macht man sich öfters derartige Kunstgriffe zunutze, so bei der elektrolytischen Raffination des Goldes[1]). Verwendet man als Elektrolyt verdünnte warme Salzsäure, so löst sich aus der Rohgoldanode das Gold mit den Platinmetallen auf, an der Kathode wird aber nur Gold abgeschieden, während jene in Form komplexer Ionen in der Lösung angereichert werden können.

Wie vorhin gesagt, hatte man früher nur die Stromdichte bei der quantitativen Trennung der Metalle geändert. Hat man ein Gemisch von Zink-, Kupfer- und Silbersalzen in saurer Lösung, so muß, da an der Elektrode stets der Vorgang eintritt, zu dem die geringste Arbeitsleistung gebraucht wird, aus der Lösung sich zuerst das Silber ausscheiden, wenn die Stromdichte immer derart geregelt wird, daß noch genügend Silberionen an der Elektrode vorhanden sind, auch bei Anwendung sehr hoher EK. Doch muß der Strom im richtigen Augenblick unterbrochen werden, sonst beginnt die Ausscheidung von Kupfer. Hat man Silber und Kupfer ausgeschieden, so kommt der Wasserstoff an die Reihe. Um aus saurer Lösung auch gleichzeitig das Zink herauszubekommen, muß man jetzt die Stromdichte so steigern, daß die vorhandenen Wasserstoffionen nicht ausreichen und auch Zinkionen sich mit an der Ausscheidung beteiligen können. Offenbar ist es rationeller, wo es angeht, die EK zu regeln; man braucht dann die Elektrolyse nicht ängstlich zu überwachen. Vor den letzten drei Jahrzehnten ist die ganze elektrolytische Abscheidung wohl rein empirisch betrieben worden, ohne nähere Kenntnis der theoretischen Bedingungen.

Ähnlich den Metallen können die Halogene, wenn auch nicht ohne weiteres, stufenweise abgeschieden werden, worüber Specketer[2]) und E. Müller[3]) nähere Angaben machen. Zur Verminderung der Elektrolysendauer verwendet man in neuester Zeit vielfach rotierende Elektroden[4]).

Bei der Elektroanalyse spielt die Form, in der das Metall ausgeschieden wird, eine untergeordnete Rolle; es ist in der Hauptsache erforderlich, daß es gut an der Elektrode haftet, um bequem die Wägung ausführen zu lassen. Bei der Galvanoplastik und Galvanostegie, sowie bei der Gewinnung technisch verwertbarer Metallmassen von beliebiger Stärke spielt hingegen die Form und

---

[1]) Wohlwill, Z. f. Elektroch. **4**, 402. 1898.
[2]) Z. f. Elektroch. **4**, 539. 1898.
[3]) Berl. Ber. **35**, 950. 1902.
[4]) Z. f. Elektroch. **16**, 551. 1910.

Struktur des ausgeschiedenen Metalls eine große Rolle. Man weiß, daß sie z. B. durch geringe Zusätze von Kolloiden und andere Umstände stark beeinflußt werden kann, und wird dadurch daran erinnert, daß durch ähnliche Einflüsse auch die Stärke der anodischen und kathodischen Polarisation bestimmt wird. Über die näheren Beziehungen ist jedoch noch wenig bekannt[1]).

Von einem und demselben Ausgangsstoff können, besonders in der organischen Chemie, durch einfache Oxydation verschiedene neue Stoffe erhalten werden, die unter vergleichbaren Umständen ein verschiedenes Oxydationspotential zeigen. Verwenden wir nun bei der Elektrolyse obigen Ausgangsstoff als anodisches Reduktionsmittel, so werden offenbar je nach dem angewandten Anodenpotential nur die schwächste Oxydationsstufe oder deren zwei, bzw. mehrere entstehen können. Die Bestimmung der Zersetzungspunkte wird uns in solchen Fällen sehr von Nutzen sein können. Jeder Zersetzungspunkt deutet den Eintritt einer neuen Reaktion an. Wollen wir das dann entstehende Produkt ausschließen, so müssen wir die Elektrolyse bei einer unterhalb dieses Zersetzungspunktes gelegenen Spannung ausführen.

Coehn[2]) konnte auf diese Weise, indem er bei der Elektrolyse von KOH unter gleichzeitigem Durchleiten von Azetylen an einer Platinanode die EK zwischen dem ersten und zweiten Zersetzungspunkt hielt, in der Tat nachweisen, daß quantitativ Ameisensäure entstand, d. h. die gesamte Stromarbeit zur Bildung von Ameisensäure verwendet wurde. Bei höherer EK entstanden Gemische von Stoffen, worunter Kohlensäure, Ameisensäure und Sauerstoff nachgewiesen wurden.

Diese Darstellungsweise der Ameisensäure ist insofern von Interesse, als sie uns einen Weg zeigt, um eine Substanz ohne die meistens sehr lästigen Nebenprodukte zu erhalten. Eine industrielle Anwendung erscheint leider wenig aussichtsvoll, da infolge der beschränkten EK nur geringe Stromdichten zur Verfügung stehen und demgemäß in der Zeiteinheit nur Mengen dargestellt werden können, die im Verhältnis zu den Apparatdimensionen zu geringfügig sind.

---

[1]) Freundlich und Fischer, Z. f. Elektroch. **18,** 885. 1912. Siehe auch Faust, Z. f. anorg. Chem. **78,** 201. 1912: Die Struktur, die Rekristallisationsfähigkeit und die Festigkeitseigenschaften von Elektrolytkupfer. Ferner Kohlschütter, Z. f. Elektroch. **19,** 181. 1913; **24,** 300. 1918. Sieverts und Wippelmann, Z. f. anorg. Chem. **91,** 1. 1915. Über die elektrolytische Abscheidung von Legierungen haben gearbeitet Kremann und seine Schüler, Wien. Monatsh. **35,** 603 u. 731. 1914; **38,** 359. 1917, sowie Höing, Z. f. Elektroch. **22,** 286. 1916.

[2]) Z. f. Elektroch. **7,** 681. 1901.

Vor Coehn haben übrigens schon andere Forscher ähnliche Versuche angestellt, insbesondere zuerst Haber[1]), dem es zu zeigen gelang, daß bei der Nitrobenzolreduktion an der gleichen Elektrode bei verschiedenem, jeweils konstant gehaltenem Potential sich verschiedene Produkte bildeten.

Offenbar wird es in vielen Fällen von Wichtigkeit sein, über Mittel zu verfügen, das Potential, bei dem bei bestimmter Stromdichte Sauerstoffentwicklung stattfindet, zu erhöhen. Es liegt dann die Möglichkeit vor, daß an dieser Elektrode jetzt andere gewünschte Oxydationen eintreten, für die vorher das Potential überhaupt oder wenigstens zur Erlangung einer guten Ausbeute zu niedrig war. Im Zusatz von Fluorionen haben wir auf Seite 338 ein solches Mittel kennen gelernt, und tatsächlich verlaufen an Platinanoden verschiedene Oxydationsprozesse bei Gegenwart von Fluorionen mit erheblich besserer Ausbeute. Speziell bei der Elektrolyse von phosphorsauren Salzen wird die anodische Persalzbildung durch Fluorionen erleichtert, auch K^+ und NH_4^+ wirken günstig darauf ein[2]).

Außer dem Potential spielt aber bei elektrolytischen Vorgängen auch ein katalytischer Einfluß des Elektrodenmaterials, bzw. gewisser Zusätze eine Rolle, wovon wir schon früher gelegentlich gesprochen haben. Eine Arbeit von Haber und Ruß[3]) gibt darüber nähere Auskunft. Aus ihr geht hervor, daß die Reduktionsgeschwindigkeit an verschiedenen Metallen bei gleichem Potential sehr verschieden ist. Speziell untersuchten sie die depolarisierende Wirkung von Nitrobenzol, *p*-Nitrophenol, Hypochlorit, Chinhydron an Gold-, Platin-, Silber-, Eisen-, Nickelelektroden. Weiterhin konnten sie den eigentümlichen Einfluß konstatieren, den in manchen Fällen die Vergangenheit der Elektrode auf den elektrolytischen Vorgang hat. Durch anhaltende kathodische Polarisation konnte sie „aktiver" gemacht, d. h. die Schnelligkeit des Depolarisationsvorganges an ihr erhöht werden. Die wachsende Aktivität äußerte sich in der Weise, daß, ausgehend von einer bestimmten Stromstärke und einem bestimmten Elektrodenpotential bei starker Wasserstoffentwicklung die Stromstärke anwuchs, das Potential sank, die Wasserstoffentwicklung aufhörte, bzw. nachließ. Der aktive Zustand

---

[1]) Z. f. Elektroch. **4**, 506. 1898; Z. f. physik. Chem. **32**, 193. 1900.

[2]) Fichter und Müller, Helv. chim. Acta **1**, 297. 1918.

[3]) Z. f. physik. Chem. **47**, 257. 1904. Oesterheld, Z. f. anorg. Chem. **86**, 105. 1914, sowie Fichter und Glantzstein, Berl. Ber. **49**, 2473. 1916, berichten über den Einfluß von Anodenmaterial und Potential bei der elektrochemischen Oxydation des Ammoniums bzw. der elektrochemischen Chlorierung von Benzol und Toluol.

war wenig beständig: Eine kurze Stromunterbrechung stellte den ursprünglichen Zustand wieder her.

Einen spezifischen Einfluß des Kathodenmaterials darf man auch in den Versuchen von Tafel[1]) erblicken, nach denen bei Anwendung einer Quecksilberelektrode Salpetersäure in stark schwefelsaurer Lösung fast quantitativ zu Hydroxylamin reduziert wird, während an einer mit Kupferschwamm bedeckten Kupferelektrode nahezu quantitativ Ammoniak entsteht, wodurch, wie nebenbei bemerkt sei, die elektroanalytische Bestimmung des Nitrations ermöglicht worden ist[2]). Blanke Kupferelektroden geben bis zu 15% Hydroxylamin.

Das Gleiche gilt für die Versuche von Tafel und Naumann[3]) über die elektrolytische Reduktion von Koffein und Succinimid in schwefelsaurer Lösung, die nur an Kadmium, Quecksilber und Blei ausführbar war. An letzterem jedoch nur, wenn das Kathodenpotential nicht unter einen bestimmten Wert fiel. Damit war der Einfluß des Potentials nachgewiesen, während der Einfluß des Materials darin zum Ausdruck kam, daß die Reduktionswirkung an Quecksilber und Blei bei gleichem Kathodenpotential verschieden war.

Sodann können die Beobachtungen von Förster[4]) und Voege[5]) über die Reduktion von Kaliumchlorat als hierher gehörig bezeichnet werden. Ersterer fand, daß dieses Salz in neutraler oder alkalischer Lösung bei höherer Stromdichte kaum reduziert wurde, wenn die Kathode aus Platin, Blei, Zink oder Nickel bestand, sehr stark, wenn die Elektrode aus weichem Eisen, und mäßig, wenn sie aus Kobaltblech bestand. Letzterer fand in sauren Lösungen den Reduktionsbetrag abhängig vom Kathodenmaterial.

Nach Ramberg[6]) hängt die elektrolytische Reduktionsgeschwindigkeit der Arsensäure und auch der arsenigen Säure in hohem Maße von der Natur und Oberflächenbeschaffenheit der Kathode ab.

Ein Einfluß des Anodenmaterials hat sich bei der elektro-

---

[1]) Z. f. anorg. Chem. **31,** 289. 1902; **56,** 375. 1908. Flaschner, Monatsh. f. Chem. **28,** 209. 1907. Flaschner und Rothmund, Z. f. anorg. Chem. **58,** 183. 1908.

[2]) Näheres bei W. Böttger, Z. f. Elektroch. **16,** 698. 1910.

[3]) Z. f. physik. Chem. **50,** 713. 1905. Über andere elektrolytische Reduktionen an Kadmiumelektroden berichten Tafel, Z. f. Elektroch. **17,** 972. 1911; Tafel und Schepss, Berl. Ber. **44,** 2148. 1911; Schepss, Berl. Ber. **46,** 2564. 1913.

[4]) Z. f. Elektroch. **4,** 386. 1897.

[5]) J. of phys. Chem. **3,** 577. 1899.

[6]) Chem. Zentrlbl. **1919,** I, 905.

lytischen Regeneration von Chromsäure, die technisch in großem Maßstabe ausgeführt wird (S. 78), sowie bei der Oxydation von Jodsäure zu Überjodsäure bemerkbar gemacht: An Platin ist die Ausbeute mäßig, an Bleisuperoxyd befriedigend[1]).

Schließlich sei noch ein Beispiel über die katalytische Wirkung geringer Zusätze zum Elektrolyten gegeben. Das Element Zink/Zinksulfatlösung/Salpetersäure/Platin gibt nach Ihle[2]), falls die (verdünnte) Salpetersäure frei von salpetriger Säure ist, eine EK von ca. 0,7 Volt und entwickelt am Platin Wasserstoff. Setzt man aber zum Platin geringe Mengen salpetriger Säure, so hört die Wasserstoffentwicklung auf, und gleichzeitig steigt die EK um ca. 1 Volt. Die Erklärung ist folgende: Da die Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure unter gewöhnlichen Umständen praktisch gleich Null ist, so stellt sie gar kein Oxydationsmittel vor, sondern verhält sich bei der Elektrolyse wie irgendeine andere Säure und entwickelt an der Kathode Wasserstoff. Durch den Zusatz von salpetriger Säure wird die Oxydationsgeschwindigkeit erhöht, an Stelle der Wasserstoffentwicklung tritt die Bildung niederer Stickstoffoxyde und die diesem Vorgange entsprechende EK kommt zur Geltung.

Durch katalytischen Einfluß sind auch die Erscheinungen der sogenannten „positiven" Polarisation zu erklären, bei der z. B. durch kathodische Polarisation die Elektrode (im Gegensatz zur gewöhnlichen Polarisation) eine stärkere Oxydationskraft erlangt. Ein solcher Fall kann eintreten, wenn ein an der Kathode befindliches Oxydationsmittel erst durch ein kathodisch erzeugtes Reduktionsprodukt zur Wirksamkeit veranlaßt wird[3]).

Aus den gegebenen Beispielen wird man die Folgerung ziehen, daß bei allen elektrolytischen Oxydationen und Reduktionen, insbesondere auch bei den technischen Elektrolysen, neben dem Elektrodenpotential den katalytischen Einflüssen besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden muß.

Es sei noch bemerkt, daß bei der Elektrolyse geschmolzener Salze, wie z. B. aus den Arbeiten von R. Lorenz hervorgeht, Verhältnisse auftreten, die denen in wäßrigen Lösungen ganz analog sind[4]).

---

[1]) E. Müller und Soller, Z. f. Elektroch. **11**, 863. 1905.

[2]) Z. f. physik. Chem. **19**, 577. 1896.

[3]) Weiteres bei Luther und Schilow, Z. f. physik. Chem. **46**, 777. 1903. Über einige scheinbar paradoxe Elektrodenvorgänge siehe Turrentine, J. of phys. Chem. **12**, 448. 1908.

[4]) Siehe auch Le Blanc und Brode, Die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron und Ätzkali, Z. f. Elektroch. **8**, 697. 1912. Ausführliche Literatur findet man in Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Band 20, 21, 22 der Monographien über angewandte Elektrochemie. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

Zersetzungswerte und Löslichkeit. Nernst[1]) hat darauf hingewiesen, daß die Spannungen, bei denen die Ionen eines Salzes in 1 n Konzentration abgeschieden werden, einen Schluß auf die Löslichkeit des Salzes zulassen. Da der Zersetzungswert ε_{0c} des Jodions + 0,26, der des Silberions + 0,52 Volt ist, so könnte Jodsilber in 1 n Konzentration nicht existieren, weil es in einer solchen sich freiwillig mit 0,26 Volt zersetzen würde; seine Löslichkeit muß vielmehr, damit es überhaupt existenzfähig ist, äußerst gering sein, wie ja auch die Erfahrung lehrt. Berechnet man die Löslichkeit, für welche die Zersetzungsspannung gleich Null, d. h. das Salz gerade noch beständig ist, so bekommt man einen Wert, der viel größer ist als der tatsächlich beobachtete. Nach Bodländer[2]) kann man, was auch schon Luther angedeutet hat, genaue Löslichkeitswerte berechnen, wenn man die Zersetzungsspannung des festen Salzes berücksichtigt. Kennt man diese nicht, so kann man angenäherte Werte erhalten, indem man gemäß der Thomsonschen Regel die Bildungswärme der Zersetzungsspannung proportional setzt.

Zwischen der gesättigten (verdünnten) Lösung eines praktisch völlig dissoziierten Elektrolyten und dem wasserfreien Bodenkörper herrsche dauernd Gleichgewicht; dann ist die Arbeit, die wir bei der Elektrolyse aufwenden müssen, um die Ionen zu entladen, gleich der, die nötig ist, um das feste Salz in dieselben Bestandteile von gleicher Konzentration zu spalten, und wir können die Zersetzungsspannung als ein Maß der Festigkeit ansehen, mit der diese Bestandteile in dem festen Körper zusammengehalten werden. Die Zersetzungsspannung E_s ist nun bei 17° C:

$$E_s = 0{,}0577 \log \left(\frac{P_k}{p}\right)^{\frac{1}{n_{e_k}}} + 0{,}0577 \log \left(\frac{P_a}{p}\right)^{\frac{1}{n_{e_a}}}, \qquad (1)$$

wo sich P_k, n_{e_k} auf das Kation, P_a, n_{e_a} auf das Anion beziehen und p die in Äquivalenten ausgedrückte, gleiche Konzentration der beiden Ionen in der gesättigten Salzlösung bedeutet.

Die einzelnen Zersetzungsspannungen des Kations E_k und des Anions E_a für 1 n Ionenkonzentration sind:

$$E_k = 0{,}0577 \log P_k^{\frac{1}{n_{e_k}}}, \quad E_a = 0{,}0577 \log P_a^{\frac{1}{n_{e_a}}}, \qquad (2)$$

und man erhält aus (1) und (2):

---

[1]) Berl. Ber. **30,** 1557. 1897.
[2]) Z. f. physik. Chem. **27,** 55. 1898.

$$E_s = E_k + E_a - 0{,}0577 \log p^{\frac{1}{n_{e_a}} + \frac{1}{n_{e_k}}}.$$

Sind Anion und Kation z. B. einwertig, also $n_{e_a} = n_{e_k} = 1$, so wird:

$$E_s = E_k + E_a - 0{,}115 \log p.$$

Bei stark dissoziierten und wenig löslichen Elektrolyten drückt p die Löslichkeit aus, und man kann demnach aus dieser Größe bei bekannten E_k und E_a die freie Energie $E_s F$ berechnen, die bei der Bildung der festen Verbindung aus den entsprechenden Bestandteilen frei wird. Umgekehrt ist p aus den drei Größen E_s, E_k und E_a berechenbar. E_k und E_a sind ja experimentell leicht bestimmbar, und E_s kann man, da es sich um feste Stoffe handelt, sehr angenähert mit Hilfe der Bildungswärme Q (pro Äquivalent in cal) erhalten:

$$E_s F = Q \cdot 4{,}184; \quad E_s = \frac{Q \cdot 4{,}184}{96\,500} = \frac{Q}{23\,064}.$$

Die berechneten und beobachteten Werte zeigen eine in Anbetracht der erheblichen Fehlerquellen bemerkenswerte Übereinstimmung.

Aus obigen Formeln kann die theoretische Begründung für eine empirisch aufgefundene, vielfach geltende Regel abgeleitet werden: Bei verschiedenen Salzen desselben Metalls (bzw. derselben Säure) ist die Löslichkeit um so größer, je größer die Tendenz des Säurerestes (bzw. des Metalls) ist, aus dem elektrisch neutralen in den Ionenzustand überzugehen. So nimmt in der Reihenfolge Jod, Brom, Chlor die Löslichkeit bei den Metallverbindungen, in der Reihenfolge Silbersalz, Säure, Alkalisalz bei den organischen Säuren zu.

Weiterhin ist der Versuch gemacht worden, die Zersetzungsspannungen mit einer ganzen Reihe von Eigenschaften der Stoffe in Zusammenhang zu bringen[1]).

Elektrolyse mit Wechselstrom[2]). Verwendet man an Stelle von Gleichstrom symmetrischen Wechselstrom, so ist ohne weiteres klar, daß man in der elektrolysierten Flüssigkeit, bzw. an den Elektroden keine Veränderung wird wahrnehmen können, falls man mit sogenannten umkehrbaren Elektroden arbeitet.

---

[1]) Abegg und Bodländer, Z. f. anorg. Chem. **20,** 453. 1899.

[2]) Le Blanc und Schick, Z. f. physik. Chem. **46,** 213. 1903. A. Löb, Z. f. Elektroch. **12,** 79. 1906; **13,** 789. 1907. Die alten Versuche von Drechsel (J. f. prakt. Chem., Band **29, 34, 38**), über die elektrolytische Bildung von Harnstoff durch die Einwirkung von Wechselstrom sind durch neue Versuche von Fichter (Z. f. Elektroch. **24,** 41. 1918) aufgeklärt worden, die auch über das Wesen der elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese von Kolbe Licht verbreitet haben. Helv. chim. Acta **1,** 146. 1918.

Die Änderung, die der eine Stromstoß bewirkt, wird durch den entgegengesetzten wieder rückgängig gemacht. Elektrolysiert man dagegen Anordnungen wie Kupfer / saure Lösung von Natriumsulfat / Kupfer, so hängt es von der Schnelligkeit des Wechsels ab, ob man größere Mengen Kupfer in Lösung bekommt; bei langsamem Wechsel werden durch Diffusion und Konvektion mehr oder weniger erhebliche Mengen der durch den einen Stromstoß in Lösung gesandten Ionen aus der Nähe der Elektrode fortgeführt, so daß der Gegenstromstoß zu wenig Cu^{++} vorfindet und auch noch H^+, bzw. Na^+ entladen muß. Versuche bei Stromdichten von 0,046 Ampere pro Quadratzentimeter zeigten, daß schon bei Wechseln von 1000 in der Minute nur noch wenige Prozente Kupfer in Lösung gingen. Ähnliches gilt für die Elektrolyse des Systems: Platin / Schwefelsäure / Platin. Bei hoher Wechselzahl wird die Ausbeute an Wasserstoff und Sauerstoff praktisch Null.

Ganz andere Verhältnisse treten auf, wenn man z. B. zwei Kupferelektroden elektrolysiert, die in eine 4 n Cyankaliumlösung tauchen. Hier geht das Kupfer bei einem Wechsel von 1000 in der Minute nahezu quantitativ, und zwar als Cuproion, in Lösung bei gleichzeitiger Ausscheidung der äquivalenten Menge Wasserstoff; man erzielt also dasselbe Resultat wie bei Gleichstrom. Bei immer schnellerem Wechsel nimmt die in Lösung gehende Menge Kupfer ab; sie beträgt aber bei 38 000 Wechseln in der Minute bei einer Stromdichte von 0,046 Ampere pro qcm immer noch 33%. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Erscheinung bietet die Berücksichtigung der Komplexbildung. Cu-Ionen können mit Cyankalium, bzw. mit CN-Ionen zu einem komplexen Ion zusammentreten, aus dem das Kupfer kathodisch nicht wieder abgeschieden werden kann. Erfolgt nun der Stromwechsel so langsam, daß die bei einem Stromstoß in Lösung gesandten Cu^+ genügend Zeit haben, um das komplexe Ion zu bilden, so wird der Gegenstromstoß kein Kupfer wieder ausscheiden können. Bei schnellerem Wechsel wird eine prozentual größere Menge wieder ausgeschieden werden können. Man erhält hier also Anhaltspunkte für die Schnelligkeit, mit der Ionen reagieren: Bei der Elektrolyse mit Cu-Elektroden in einer 4 n KCN-Lösung mit 0,046 Stromdichte ist in $^1/_{1000}$ Minute die Reaktion zwischen den Kupferionen und dem Cyankalium praktisch zu Ende, während sie in $^1/_{80000}$ Minute noch nicht merkbar begonnen hat. Die Versuche bieten somit ihrerseits eine Bestätigung für den schon früher angenommenen Einfluß der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit auf die Polarisation (S. 316).

Auch über die Bildungsgeschwindigkeit schwer löslicher

Niederschläge ergaben Wechselstromversuche einige Aufklärung. In den meisten Fällen allerdings reduzierte der Gegenstromstoß die vorher gebildete Verbindung völlig. Das Auftreten merkwürdiger Passivitätserscheinungen bei Wechselstrom sei nur erwähnt.

Durch Überlagerung von Wechselstrom über Gleichstrom lassen sich bei der Darstellung gewisser Verbindungen Vorteile erzielen [1]).

Mit der Wirkung von Wechselströmen auf den menschlichen Körper befaßt sich Nernst in seiner physikalisch-chemischen Theorie der elektrischen Nervenreizung [2]).

Elektrolyse ohne Elektroden. Bringt man in eine Jodkaliumlösung eine Platinkathode, während man eine Platinanode oberhalb der Lösung in einem Abstand von einigen Millimetern befestigt, und schickt durch diese Anordnung den Strom einer starken Elektrisiermaschine, so scheidet sich an der Grenzfläche zwischen Luft und Flüssigkeit gemäß dem Faradayschen Gesetz Jod ab [3]). Die negativ geladenen Jodionen geben also unter diesen Umständen ihre Ladungen an den Gas-, bzw. Dampfraum ab, und letztere bewegen sich zunächst als freie Elektronen zur Anode im Gasraum hin. Von analogen Entladungen haben wir schon auf Seite 157 und 161 gesprochen. Befindet sich die Kathode außerhalb, so bildet sich die entsprechende Menge Kalilauge unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung; bei Anwendung von Metallsalzen scheidet sich Metall ab. In diesem Fall kann man die Sache so ansehen, als ob die Kathode freie negative Elektronen ausschleudert, die man als Kathodenstrahlen bezeichnen kann, und es erhebt sich die Frage, ob nicht die richtigen Kathodenstrahlen ebenfalls eine reduzierende Wirkung an einer Elektrolytoberfläche auszuüben imstande sind. In der Tat fand Bose [4]), daß unter geeigneten Bedingungen eine heiße gesättigte Ätzkalilösung im Vakuum bei der Behandlung mit Kathodenstrahlen Wasserstoff entwickelte, dessen Menge aber erheblich größer war, als es der von den Kathodenstrahlen transportierten Elektrizitätsmenge entsprach, wenn man für die Beziehung dieser beiden Größen zueinander ein dem Faradayschen entsprechendes Gesetz zugrunde legt. Nimmt man jedoch, was

[1]) Grube und Gmelin, Z. f. Elektroch. **26,** 153. 1920.

[2]) Handbuch der gesamten medizinischen Anwendungen der Elektrizität Seite 225. Leipzig, W. Klinkhardt, 1909.

[3]) Klüpfel, Drud. Ann. **16,** 574. 1905; Gubkin, Wied. Ann. **32,** 114. 1887. Makowetzky, Z. f. Elektroch. **17,** 217. 1911. Eigenartige Wirkungen haben Haber und Klemenc (Z. f. Elektroch. **20,** 485. 1914) bei der Elektrolyse nicht zu verdünnter Schwefelsäure beobachtet.

[4]) Z. f. wiss. Phot. **2,** 223. 1904. Außerdem ist Sauerstoff zu erwarten.

viel plausibler ist, an, daß für den elektrolytischen Prozeß nicht die primär ausgesandten Elektronen, sondern die von diesen durch Stoßionisation gebildeten Elektronen, deren Zahl sehr viel größer ist und mit steigender Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen zunimmt, maßgebend ist, so dürfte sich vielfach eine einfache elektrochemische Beziehung ergeben. Dieser Ansicht sind auch Krüger und Möller[1]), die aus ihren Versuchen über die Ozonbildung durch Kathodenstrahlen (sogenannte Lenardstrahlen) in Sauerstoff den Schluß zogen, daß durch ein losgelöstes Elektron die Bildung einer Ozonmolekel erfolgt. Allerdings kamen sie zu diesem Schluß nur auf Grund bestimmter Annahmen. Über die Einwirkung von Radiumstrahlen (β- und γ-Strahlen) auf Essigsäureäthylester, Lösungen von Fumar- und Maleïnsäure und ein Gemisch von Arsenwasserstoff und Sauerstoff berichten Kailan[2]) und Reckleben und Lockemann[3]).

Für die Stoßionisation durch α-Strahlen läßt sich, worauf ich schon in der 5. Auflage meines Lehrbuches, Seite 317 (1911), hinwies, aus Versuchen von Bergwitz[4]) über die Wasserzersetzung berechnen, daß die erzeugte Knallgasmenge der durch Stoßionisation gelieferten Elektrizitätsmenge insofern entsprach, als dieselbe Elektrizitätsmenge bei der Elektrolyse die gleiche Knallgasmenge gemäß dem Faradayschen Gesetz geliefert hätte. Bald darauf hat dann Lind[5]) gezeigt, daß ähnliche einfache Beziehungen auch bei anderen Reaktionen in flüssigen Systemen und bei Gasreaktionen auftreten. Die Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlorknallgas erfolgt unter der Wirkung der α-Strahlen als Reaktion erster Ordnung[6]). Daß schnelle α-Strahlen sogar Stickstoffatome zertrümmern können, hat bekanntlich Rutherford gezeigt.

Auch Röntgenstrahlen wirken ionisierend und beschleunigen die chemische Vereinigung von Chlorknallgas. Die Anzahl der Elektronen zur Anzahl der katalysierten Molekeln wurde wie $1 : 10^6$ gefunden. Bei dem Verlauf der Chlorknallgasvereinigung unter dem Einfluß von Lichtstrahlen, die von gasförmigem Chlor absorbiert werden, konnte eine Ionisation überhaupt nicht nachgewiesen werden[7]).

---

[1]) Physik. Z. **13,** 1040. 1912: M. Möller, Diss. Danzig.
[2]) Wien. Monatsh. **35,** 859. 1914; **36,** 13. 1915.
[3]) Z. f. anorg. Chem. **92,** 145. 1915.
[4]) Physik. Z., **11,** 272. 1910. Siehe auch Z. f. physik. Chem. **85,** 511. 1913.
[5]) Z. f. physik. Chem. **84,** 759. 1913.
[6]) Chem. Zentrbl. **1915,** I, 975; **1916,** I, 1122.
[7]) Le Blanc und Volmer, Z. f. Elektroch. **20,** 494. 1914.

Wenn wir die Wirkung der Lichtstrahlen auf gasförmige Systeme mit der von Kathoden- und Korpuskularstrahlen, wie sie auf Seite 27 bis 33 geschildert ist, vergleichen, so drängte sich nach den vorliegenden Erfahrungen folgender Schluß auf. Bei beiden können Elektronen abgespalten oder nur im Inneren des Atoms verschoben werden, stets unter Aufnahme mindestens eines Energiequants. Die Abspaltung von Elektronen erfolgt bei den Kathoden- und Korpuskularstrahlen infolge ihrer großen lebendigen Kraft sehr häufig, bei den Lichtstrahlen allem Anschein nach nur ausnahmsweise. Die Aufnahme eines Energiequants führt keineswegs immer zu einer chemischen Umsetzung, sondern das Elektron springt vielfach nach Aufhören der wirksamen Ursache in seine ursprüngliche Lage zurück. Deshalb ist auch durchaus nicht in allen Fällen eine einfache Beziehung zwischen aufgenommener Quantenzahl und umgesetzter Stoffmenge zu erwarten.

Elektrostenolyse. Möglicherweise im Zusammenhange mit den soeben besprochenen Erscheinungen steht eine von Grotthuß gemachte und von Braun[1]) näher studierte Beobachtung, nach der in gewissen Salzlösungen, die durch Kapillaren in zwei Abteilungen getrennt sind, bei Anwendung genügender Spannung Elektrolyse stattfindet, verbunden mit Metallabscheidung in den Kapillaren, bzw. Herauswachsen des Metalls aus den Kapillarräumen. Als besonders geeignet zur Demonstration erweisen sich Kapillaren, die dadurch hergestellt sind, daß man ein an dem einen Ende zugeschmolzenes Glasrohr heiß in kaltes Wasser taucht, wodurch es von zahllosen feinen Sprüngen durchsetzt wird; dieses Glasrohr füllt man dann mit Flüssigkeit, in die man die eine Elektrode steckt, und taucht es in ein gefülltes Becherglas, das die andere Elektrode enthält.

Von Coehn[2]) ist darauf hingewiesen worden, daß die Erscheinung nur unter bestimmten Umständen eintritt, nämlich:

1. wenn das abgeschiedene Metall anodisch nicht oxydiert wird, z. B. bei Platinsalzlösungen;
2. wenn an dem anodisch abgeschiedenem Metall unlösliche Verbindungen auftreten, insbesondere Superoxyde;
3. wenn bei Oxydulsalzen anodisch eine lösliche höhere Oxydationsstufe entsteht, was z. B. bei Kupferchlorürlösung der Fall ist, die anodisch zu Kupferchlorid oxydiert wird.

---

[1]) Wied. Ann. **42**, 450; **44**, 473. 1891.
[2]) Z. f. Elektroch. **4**, 501. 1898; Z. f. physik. Chem. **25**, 651. 1898.

In allen diesen Fällen kann ein durch Abscheidung von Metall gebildeter Mittelleiter wachsen, während er unter gewöhnlichen Umständen an dem einen Ende ebensoviel Metall verlieren wie am anderen Ende gewinnen wird, so daß kein Wachstum, sondern nur eine Verschiebung stattfindet. Wie freilich zunächst die später als Mittelleiter fungierende Metallschicht gebildet wird, ist nicht genügend klargestellt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in den engen, mit Luft oder Wasserdampf erfüllten Spalten unter dem Einfluß hohen Spannungsgefälles eine Metallabscheidung an der Flüssigkeitsoberfläche und damit die Bildung eines metallischen Mittelleiters vor sich geht.

Auch an einer halbdurchlässigen Membran kann unter Umständen die Bildung eines Metallniederschlages erfolgen, z. B. an einer Ferrocyankupfermembran die von Kupfer, wenn diese eine Kupfersulfat- und eine Ferrocyankaliumlösung voneinander trennt und ein elektrischer Strom derart hindurchgeleitet wird, daß die positive Stromrichtung von der Elektrode durch die Kupfersulfatlösung zur Membran geht[1]).

---

[1]) Ostwald, Z. f. physik. Chem. **6**, 71. 1890.

Tabelle I. (Zu Seite 20.)

Energie-Äquivalente.

Erg	Joule	Kalorie[1])	Kilogramm-meter	Liter-atmosphäre	Kilowatt-stunde	Pferdekraft-stunde
1	10^{-7}	$2{,}390.10^{-8}$	$1{,}020.10^{-8}$	$9{,}872.10^{-10}$	$2{,}778.10^{-14}$	$3{,}776.10^{-14}$
10^7	1	0,2390	0,1020	$9{,}872.10^{-3}$	$2{,}778.10^{-7}$	$3{,}776.10^{-7}$
$4{,}184.10^7$	4,184	1	0,4268	$4{,}130.10^{-2}$	$1{,}162.10^{-6}$	$1{,}580.10^{-6}$
$9{,}806.10^7$	9,806	2,343	1	$9{,}861.10^{-2}$	$2{,}724.10^{-6}$	$3{,}703.10^{-6}$
$1{,}013.10^9$	101,3	24,21	10,33	1	$2{,}814.10^{-5}$	$3{,}825.10^{-5}$
$3{,}600.10^{13}$	$3{,}600.10^6$	$8{,}606.10^5$	$3{,}672.10^5$	$3{,}553.10^4$	1	1,359
$2{,}649.10^{13}$	$2{,}649.10^6$	$6{,}329.10^5$	$2{,}702.10^5$	$2{,}616.10^4$	0,7360	1

Tabelle II. (Zu Seite 44.)

Durch 1 Ampere-Sekunde ausgeschiedene Stoffmengen E (elektrochemische Äquivalente) in *mg* und durch 1 Ampere-Stunde ausgeschiedene Stoffmengen H (= 0,0373 *g*-Äquivalente) in *g* einiger Kationen und Anionen.

Kationen	Äquivalentgewichte	E	H	Kationen	Äquivalentgewichte	E	H
Ag . . .	107,88	1,1180	4,025	K . . .	39,10	0,4052	1,459
$^1/_3$ Al . . .	9,03	0,09358	0,3367	Li . . .	6,94	0,07192	0,2589
$^1/_3$ As . . .	24,99	0,2590	0,9324	$^1/_2$ Mg . .	12,16	0,1260	0,4536
$^1/_3$ Au . . .	65,73	0,6811	2,452	$^1/_2$ Mn . .	27,47	0,2847	1,025
$^1/_2$ Ba . . .	68,7	0,7119	2,563	Na . .	23,00	0,2383	0,8580
$^1/_2$ Ca . . .	20,04	0,2077	0,7476	$^1/_2$ Ni . .	29,34	0,3040	1,095
$^1/_2$ Cd . . .	56,20	0,5824	2,097	$^1/_2$ Pb . .	103,6	1,074	3,865
$^1/_2$ Co . . .	29,49	0,3056	1,100	$^1/_3$ Sb. . .	40,07	0,4152	1,495
$^1/_3$ Cr . . .	17,33	0,1796	0,6465	$^1/_2$ Sn. . .	59,4	0,6156	2,216
Cu . . .	63,57	0,6588	2,371	$^1/_4$ Sn. . .	29,7	0,3078	1,108
$^1/_2$ Cu . . .	31,79	0,3294	1,186	$^1/_2$ Sr . .	43,81	0,4540	1,634
$^1/_2$ Fe . . .	27,92	0,2886	1,040	$^1/_4$ Te . .	31,9	0,3306	1,190
$^1/_3$ Fe . . .	18,62	0,1930	0,6948	Tl . . .	204,0	0,2114	0,7610
H . . .	1,008	0,01044	0,03761	$^1/_2$ Zn. . .	32,69	0,3387	1,220
Hg . . .	200,6	2,079	7,485				

Anionen	Äquivalentgewichte	E	H	Anionen	Äquivalentgewichte	E	H
Br . . .	79,92	0,8282	2,981	F . . .	19,00	0,1969	0,7088
BrO_3 . .	127,92	1,326	4,772	J . . .	126,92	1,315	4,735
Cl . . .	35,46	0,3675	1,323	JO_3 . .	174,92	1,813	6,525
ClO_3 . .	83,46	0,8649	3,114	NO_3 . .	62,01	0,6426	2,313
CHO_2 .	45,01	0,4664	1,679	$^1/_2$ O . . .	8,00	0,08290	0,2984
$C_2H_3O_2$.	59,02	0,6116	2,202	OH . .	17,01	0,1763	0,6346
CN . . .	26,01	0,2695	0,9703	$^1/_2$ S . . .	16,03	0,1661	0,5980
$^1/_2 CO_3$ . .	30,00	0,3109	1,119	$^1/_2 SO_4$ . .	48,03	0,4977	1,792
$^1/_2 C_2O_4$ . .	44,00	0,4560	1,641	$^1/_2$ Se . .	39,6	0,4104	1,477
$^1/_2 CrO_4$ . .	58,05	0,6015	2,166	$^1/_2 SiO_3$.	38,15	0,3953	1,423
				$^1/_2$ Te . .	63,75	0,6606	2,378

[1]) Die Kalorie (15° *g* cal) ist = $4{,}184.10^7$ Erg gesetzt.

I. Autorenregister.

Abbott 108.
Abegg 113, 188, 214, 258, 269, 275, 286, 303, 327, 354.
Abel 232.
Acree 95.
Adams 95.
Adler 335.
Adolph 78.
Allmand 281.
Altenkirch 238.
Ambronn 157.
Ampère 6.
Arndt 151.
Arrhenius 50, 52, 56, 57, 83, 89, 90, 127, 129, 158.
Aston 268.
Aten 325.
Auerbach 105, 212, 258, 262.
Avogadro 53.

Bädeker 156.
Bain 71, 269.
Baker 121.
Ball 71.
Bancroft 276.
Bassett 69.
Baur 41, 105, 145, 242, 254, 283, 300.
Becker 159.
Beckmann 191.
Becquerel 240.
Behr 201.
Behrend 213, 218.
Bell 95, 208.
Bender 129.
Benedicks 16, 239.
Bennet 339.
Bennewitz 328.
Benrath 154.
Bergwitz 357.
Berndt 76.
Berzelius 41, 42, 47.
Bethe 68, 163.
Beutner 254.
van der Bijl 149.
Billiter 78, 249, 252.
Biltz 117.
Bindschedler 322.
Bird 77.
Bjerrum 117, 229, 263.
Blake 115.
Block 98.
Bodländer 214, 353, 354.
Böhi 216.
Bohn 276.
Bohr 25.
Böttger 132, 219, 351.
Borchers 22, 23.
Borelius 254.
Börjeson 26.
Born 13, 17, 266.
Bornemann 291, 343.
Bose 289, 342, 356.
Boyle 53.
Braley 71, 130.
Braun 52, 172, 358.
Bray 108.
Bredig 26, 74, 105, 119, 234, 279, 336.
Breuning 339.
Brighton 262.
Brode 41, 352.
Brönsted 282, 283, 293.
Bruni 133.
Bruner 136, 283.
Brunner 188, 311.
Buchböck 72.
Bugarszky 179.

Cantoni 78.
Carrara 149.
Carrier 78.
Caspari 336, 337.
Castner 40.
Centnerszwer 136.
Chilesotti 276.
Clausen 123.
Clausius 48, 49, 50, 85, 172.
Coehn 72, 166, 274, 330, 336, 337, 342, 349, 350, 358.
Cohen 179, 181, 201, 228, 234, 280.
Coulomb 6, 8.

Coy 140.
Cumming 228.
Czapski 179.

Daniell 47, 48.
Danneel 39, 88, 214.
Dannenberg 330, 336.
Davies 31.
Davy 38, 39, 40, 114.
Denham 72.
Des Coudres 187, 199.
Dhar 119.
Dobrosserdow 143.
Dolezalek 229, 296.
Donnan 253.
Drechsel 354.
Drucker 67, 71, 80, 89, 116.
Drude 128.
Dufay 33.
Dushmann 326.
Dutoit 219.

Edgar 133.
Edison 299.
Eggert 155.
Elbs 295, 299.
v. Elissafoff 258.
Elster 16.
Erler 106.
Erman 38, 159, 160.
Eucken 313.
Euler 127.

Fajans 266, 267.
Falk 80.
Fanjung 128.
Faraday 6, 43, 45, 46, 58, 318, 321.
Fassbinder 149.
Faust 349.
Fausti 76.
Fechner 43, 319, 321.
Fedotieff 286.
Fesche 154.
Feild 208.
Fichter 350, 354.
Fischer 349.
Fischler 147.
Fitzgerald 148.
Flade 324.
Flaschner 351.
Förster 201, 299, 315, 319, 324, 338, 347, 351.
Foote 152.
Franck 25.
Franklin 33, 34.
E. C. Franklin 136.
Frazer 55.
Fredenhagen 275, 300, 319, 320.
Fresenius 346.
Freudenberg 346.
Freundlich 164, 252, 349.
Friedenthal 133.
Fritzmann 281.
Frowein 133.
Fuchs 193.
Füllemann 283.

Galvani 34, 35.
Gay-Lussac 53.
Geitel 16.
Gehrke 25.
Ghosh 117, 138.
Gibbs 52, 172.
Gilbert 33.
Gilchrist 228.
Gildemeister 95.
van Ginneken 170.
Glantzstein 350.
F. Glaser 78.
L. Glaser 339, 342.
Gmelin 289, 356.
Gockel 179.
Godlewski 136, 164.
Goebel 116.
Goldmann 242.
Goodwin 151, 208, 211.
Gordon 208.
Grau 31.
Gregor 131.
Grotrian 25.
v. Grotthuss 46, 48, 50, 88, 358.
Grube 275, 289, 324, 337, 356.
Gubkin 356.

Haagn 98.
Haber 16, 32, 181, 193, 214, 254, 271, 283, 313, 316, 336, 350, 356.
v. Halban 147.
Hall 95, 130.
Hallwachs 16.
Hantzsch 90, 91.
Hargreaves 77.
Heil 238.
Heilbrunn 76.
Heim 295.
v. Helmholtz 52, 172, 179, 232, 243, 244, 249, 267.
Henderson 228.
Henglein 16.

Henry 187.
Hermann 275.
Héroult 22.
Herschkowitz 193.
Hertz 25.
Hesselink van Suchtelen 133.
v. Hevesy 108, 109, 115, 124, 152, 155, 201, 267, 327, 347.
Heydweiller 120.
Hisinger 41.
Hittorf 48, 50, 59, 62, 65, 68, 70, 73, 74, 76, 86, 325.
Höchberg 151.
Höing 349.
Hoenen 152.
Höpfner 314.
van't Hoff 52, 54, 56, 92, 93, 234, 278.
K. A. Hofmann 283.
R. Hofmann 130.
Holborn 80, 83, 87, 123.
Holde 162.
Hollemann 132.
Holmberg 74.
Hopfgartner 87.

Ihle 352.
Innes 335.
Isenburg 322.
Isgaryschew 264, 315.
Itano 133.

Jaffé 149.
F. M. Jaeger 152.
W. Jaeger 170.
Jahn 80, 179, 266.
Jellinek 87, 105, 118, 286.
Joachim 139.
Jones 69, 123, 136.
Joule 20, 114, 181.
Joyner 122.
Jungner 299.
Just 16, 162, 322.

Kahlenberg 264.
Kailan 357.
Kalmus 151.
Kam 269.
Kanolt 73.
Kapma 152.
Kato 105.
Keir 319, 320.
Kelley 276.
Kerp 105.
Kerschbaum 157.
Kettembeil 78.
Ketzer 157.
Kiliani 346.
Kirschner 263.
Klemenc 356.
Klüpfel 356.
Knüpffer 279.
König 32.
A. König 250.
Königsberger 157, 321, 331.
Kohlrausch 48, 50, 68, 80, 83, 86, 87, 95, 111, 120, 123, 132, 133, 139, 149, 168, 216.
Kohlschütter 26, 318, 349.
Kolbe 354.
Kolthoff 105.
Kopp 180.
Körber 127.
Kossel 110, 140.
Kovach 286.
Kraus 69.
Kremann 193, 349.
Kronmann 254.
Krumreich 251, 253.
Kruyt 170.
Krsnjavi 67.
Krüger 145, 148, 184, 188, 229, 240, 251, 253, 306, 321, 357.
Kuessner 325, 326.
Küster 133.

van Laar 145.
Labendzinski 269.
Landé 17.
Langmuir 317.
Lapworth 69.
Lasche 197.
v. Laue 113.
Le Blanc 16, 31, 41, 78, 80, 157, 166, 187, 202, 274, 296, 304, 307, 308, 310, 315, 322, 325, 327, 330, 339, 346, 352, 354, 357.
Lenard 25, 27, 73, 105, 124, 159.
Le Pla 212.
Leithäuser 31.
Levi 323.
Lewis 113, 208, 227, 251, 262, 281.
Ley 106.
Liebenow 299.
Liebreich 346.
Liesche 191.
Lind 357.
Lippmann 244.
Lobry de Bruyn 73.
Lockemann 357.
Lodge 113.

A. Löb 352.
M. Loeb 66.
R. Lorenz 71, 76, 105, 118, 151, 216, 352.
Luckow 322.
Lundberg 105.
Lundén 74, 105.
Luther 45, 69, 96, 168, 188, 212, 258, 260, 271, 273, 275, 284, 287, 290, 293, 303, 352, 353.

Mäkelä 252.
Maitland 275.
Makowetzky 356.
Malmström 145.
Marinkovic 87.
Mariotte 53.
Martin 152.
Marx 25, 159.
Masson 113.
Mc Bain 71, 269.
Melander 122.
Merriam 311.
Meyer 251.
Mie 317.
Michie 273, 275.
Minet 22.
Miolati 133.
G. Möller 336.
M. Möller 357.
Morgan 73.
Moers 305.
Morse 55.
A. Moser 283.
J. Moser 208.
E. Müller 338, 348, 352.
G. Müller 328.
J. Müller 350.
W. Müller 321, 331.

Napoleon I. 41.
Naumann 351.
Nernst 66, 69, 72, 98, 115, 128, 138, 139, 140, 156, 172, 179, 181, 182, 207, 224, 226, 229, 234, 236, 251, 254, 258, 263, 268, 272, 278, 282, 305, 309, 310, 311, 318, 342, 356.
Neumann 41, 268.
Neustadt 188, 264, 327.
Newbery 264, 339.
Niiranen 31.
Nordenson 115.
Nowack 193.
A. A. Noyes 68, 71, 80, 89, 105, 121, 124, 127, 131, 147, 310.
Oberbeck 331.
Oesterheld 350.
Ogg 193.
Ohm 6, 42, 160.
Osaka 337.
Ostwald 45, 54, 59, 67, 83, 90, 92, 94, 95, 96, 100, 118, 168, 201, 215, 221, 249, 260, 266, 271, 291, 293, 359.

Palaz 139.
Palmaer 83, 122, 250, 251, 262.
Paneth 267, 347.
Partington 69.
Paschen 249.
Peltier 237, 267.
Peters 275.
Petersen 283.
Pfeffer 53.
Piguet 338.
Pinkhof 218.
Pissarshewski 148.
Planck 55.
Plotnikow 138.
Podszus 236.
Poincaré 151.
Pollitzer 170.
Polowzow 128.
Poma 122.
Posen 71.
Potentialkommission 257.
Preuner 346.
Pring 335.
Puschkin 193.

Quincke 163.

Ramberg 351.
W. Ramsay 144.
R. R. Ramsey 200.
Raoult 54.
Reckleben 357.
Reichinstein 161, 304, 305, 319, 325.
Reinders 193.
Reinhold 74.
Reitlinger 337.
Remy 74.
Reuß 163, 164.
Richards 191, 201.
B. P. Richardson 347.
O. W. Richardson 16.
Richter 70.
Rie 310.
Riesenfeld 69, 72, 74, 220, 257, 344.
Rimbach 145.
Rinne 155.

Ritter 36, 38, 43.
Rixon 299.
Rokotjan 138.
Roemer 133.
Rona 252.
Rose 132.
Rostdestwenski 208.
Roth 116.
Rothmund 105, 249, 281, 351.
Ruckstuhl 76.
Rumpf 306.
Ruß 31, 313, 350.
Rutherford 357.

Sack 336.
Sackur 55, 152, 208, 281.
Salm 89, 133.
Sammet 229, 275, 284.
Samsonow 242.
Sandonnini 152.
Sargent 227.
Sauerwald 193.
Schäfer 149.
Schapowalenko 148.
Schaum 275.
Schepss 351.
Schick 354.
Schiller 187.
Schilow 352.
Schleicher 322.
Schlundt 149.
Schmidt 127.
Scholl 156.
Schönbein 291, 319.
Schönborn 159.
Günther-Schulze 157, 158, 161.
Scudder 100.
Sebastian 262.
Seebeck 236.
Serkow 147.
Shaw 147.
Shields 144.
Sieverts 349.
Simon 39.
Slade 274.
G. M. P. Smith 191.
W. A. Smith 105.
Smits 325.
Soller 352.
Sommerfeld 13.
Sömmering 41.
Sosmann 105.
Specketer 348.
Spencer 212, 275.
Staechelin 242.
Stapenhorst 324.
Stark 25.
Steele 113, 114.
Stefan 310.
Steiner 78.
v. Steinwehr 170.
Stepniczka-Marinkovic 87.
Stokes 108.
Streintz 161, 296.
Svedberg 26, 138.
Wippelmann 349.
Swenson 242.
Szivessy 148.

Tafel 338, 351.
Tammann 127, 193, 325.
Tanzi 122.
Taylor 95.
Thales 33.
Thibaut 296.
Thiel 133, 339.
Thomson 138, 172, 180.
Thompson 339.
Timofejew 181.
Tombrock 228.
Toropoff 68, 163.
Tower 80, 229.
v. Traubenberg 7.
Trautz 16.
Treadwell 133, 219, 283.
Tubandt 154.
Turner 144.
Turrentine 352.

Villumbrales 133.
Voege 351.
Volkmann 238.
Volmer 16, 149, 357.
Volta 6, 35, 36, 37, 50, 171, 229, 239, 240.
Vuilleumier 318.

Walden 69, 88, 117, 136, 138, 140, 143, 144, 145, 146, 147, 149, 152.
Walker 74, 105.
Walpole 69.
Warburg 31, 156, 157, 245.
v. Wartenberg 282.
Washburn 72, 95.
Wegscheider 105, 108, 116, 282.
Weiß 219.
v. Weisse 219.
Weissenberger 156.
Weitzel 145.
Wentworth 208.

Werner 91, 110, 133.
Wesely 161.
Wetzlar 319.
Wheatstone 95, 98, 168.
Whetham 113.
Whitney 115, 133, 310.
Wiedemann 163.
Wildermann 311.
Wilke 34.
Winther 241.
Wippelmann 349.
Wöhler 152.
Wohlwill 348.
Wolski 166.
Wulf 204, 336.
Wuppermann 310.

Yamasaki 338.

Zawadzki 316.
Zechmeister 327.
Zsigmondy 164.

II. Sachregister.

	Seite
Adsorptionspotential	252
Akkumulator	241, 295
Aktivitätskoeffizient	57
Alkalimetalle, Darstellung	40
Ammoniak, Darstellung	31
Ampere, Definition	6
Amphotere Elektrolyte	74
Analyse mit Hilfe von Leitfähigkeiten	130, 132
Anionen, Definition	46
Anode, Definition	46
Arbeitseinheit	2
Avogadroscher Satz, Verallgemeinerung desselben	52
Belichtungseffekte	150, 240
Becquereleffekt	240
Benzinbrände, Ursache	162
Brennstoffketten	283
Beweglichkeit, Definition	64
Carborundum, Darstellung	24
Castnersches Verfahren zur Natriumgewinnung	40
Chemische und elektrische Energie, Zusammenhang	50, 172
Chemische Ketten	242
Chemische Verbindungen, Verhalten als Elektrode	196
Chloralkali-Elektrolyse	76
Chromsäure, Regeneration d.	78, 352
Clarkelement	170
Clausiussche Theorie	48
Coulomb, Definition	8
Coulometer	45
Daniell-Element	51
Dielektrizitätskonstante	138
Dissoziationsgrad	57, 89
Dissoziationskonstante, Bestimmung der	92
Dissoziationskonstante u. chemische Konstitution	103
Dissoziationstheorie v. Arrhenius	52
Dissoziationsvermögen v. Flüssigkeiten	141
Dissoziationswärme	126
Druck, Einfluß auf die Leitfähigkeit	127
Echte Säuren	91
Einheit, elektrochemische der Elektrizitätsmengen	44
Einzelpotentiale, Bestimmung	244
Elektrische Entladung in Gasen	25
Elektrischer Ofen	20
Elektrische Grenzkräfte	253
Elektrizitätsmengen, positive, negative	13
Elektrochemische Reaktionen, Theorie	309
Elektroden, zweiter und dritter Art	211, 212
Elektrodenpotential, Bedeutung für elektrolytische Trennungen usw.	346
Elektrolyse, Ansichten	46
Elektrolyse	306
Elektrolyse, Definition	46
Elektrolyse mit Wechselstrom	354
Elektrolyte, Definition	46
Elektrolytische Gaskonstante	189
Elektrolytische Lösungstension, Begriff	182, 189
Elektrolytischer Telegraph	41
Elektrometer, Verwendung als Indikator beim Titrieren	217
Elektrometrische Messungen	12
Elektromotorische Kraft, Begriff	6
Elektromotorische Kraft, Definition	12
Elektromotorische Kraft, Bestimmung	168
Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht	277
Elektromotorische Kräfte, die an der Grenzfläche umkehrbarer Elektroden auftreten, Berechnung von	188

Seite

Elektromotorische Wertigkeit 275
Elektron 14
Elektrostenolyse 358
Elektrostriktion 128
Elementarquantum der Elektrizität 116
Endosmose, elektrische . . . 163
Energieäquivalente, Tabelle . . 360
Energiearten 1
Energietransformation, galvanische 289
Entladung, selbständige und unselbständige 27

F 44
Faradaysches Gesetz . . . 43 u. f.
Fernewirkung, chemische . . 291
Flüssigkeitsketten 224

Gaselektroden, Herstellung von 202
Gasentladung 25
Gemische von Lösungen, Leitfähigkeit 129
Geschmolzene Salze, Lösungsmittel für Konzentrationsketten 208
Geschmolzene Salze, Leitfähigkeit 151
Gleichgewicht an einer Elektrode, Bedingung für . . . 300
Glas, Leitfähigkeit 156
Gleichgewicht, elektrisches . . 32
Glockenverfahren 78
Grenzstrom 313
Grotthußsche Theorie 46
Grundbegriffe der Elektrizitätslehre 1

Haftintensität 331
Hallwachseffekt . . . 16, 150, 151
Hauptsatz, erster und zweiter, der Energetik 172
Helmholtzsche Formel 179
Helmholtzsche Formel, Anwendung auf Konzentrationsketten 232
Helmholtzwärme 267
Hexan, Leitvermögen 149
Hydratation (Solvatation) 72, 87, 109, 124, 128, 135, 149, 263, 266, 316, 323, 325
Hydrolyse 118

Innere Reibung, Zusammenhang mit Leitvermögen . . 147

Seite

Ionen, Definition 46
Ionen, Feststellung der . . . 70
Ionen, Hydratbildung der . . 72
Ionenbeweglichkeiten, Tabelle 87
Ionengeschwindigkeiten, absolute 113
Ionenspaltung, Gesetzmäßigkeit bei der 134
Ionisierungsspannung 28
Ionisierungswärme 266
Isohydrische Lösungen . . . 130
Isotope, gegenseitige Vertretung 268

Joule, Definition 19, 20
Joulesches Gesetz 19

Kalziumcyanamid, Darstellung 23
Kalziumkarbid, Darstellung . 20
Katalytische Wirkungen . . . 350
Kataphorese 164
Kathode, Definition 46
Kationen, Definition 46
Kinetischer Austausch, beim Gleichgewicht 201
Klemmspannung, Definition . 11
Knallgaskette 282, 339
Kohlrauschsches Gesetz . . . 86
Kohlrauschsche Methode zur Leitfähigkeitsbestimmung . . 95
Kolloide Metallösungen, Herstellung 26
Konzentrationsdoppelketten . 219
Konzentrationsketten 190
Koppsche Regel 180

Leiter erster und zweiter Klasse 35
Leitfähigkeit, äquivalente . . 82
Leitfähigkeit der Elektrolyte 80
Leitfähigkeit von Salzen in geschmolzenem, festem und dampfförmigem Zustand 151 u. f.
Leitfähigkeit, spezifische . . . 81
Leitfähigkeiten, technische Bedeutung der 161
Leitfähigkeitsbestimmung, Methoden zur . . . . . 94 u. f.
Leitvermögen, Tabelle 84
Lichtakkumulator 241
Lokalströme 200
Lösung von Metallen (Amalgame, Legierungen), Verhalten als Elektrode 194
Lösungstension, elektrolytische 182, 189

Seite

Lösungsmittel, andere als Wasser bei Leitfähigkeitsbestimmungen 135
Lösungsmittel, andere als Wasser bei der Bestimmung von EK 264
Luckows Verfahren 322

Massenwirkungsgesetz 92
Mechanisches Gemenge von Metallen, Verhalten als Elektrode 193
Molekulargewichtsbestimmung auf elektrischem Wege . . 192

Negative Ionen, Einfluß auf den Potentialsprung: Metall/Metallsalzlösung 268
Nernstsches Glühlicht 156
Nernst u. Haagnsche Methode zur Leitfähigkeitsbestimmung 98
Normalelektrode . . . . 260 u. f.
Normalelemente 170
Normalpotentiale 262 u. f., 275

Oberflächenspannung v. Quecksilber, Zusammenhang mit d. elektromotorischen Kraft der Polarisation 244
Ohm, Definition 6
Ohmsches Gesetz . . 6, 19, 43, 49
Osmotischer Druck 52
Oxydationsketten 270
Oxydationsvorgänge 286
Oszillograph 308

Passivität 319
Peltierwärme 267
Phosphor, Darstellung 24
Photoketten 240
Physikalische Beschaffenheit d. Metalle, Einfluß auf elektrolytische Erscheinungen . . 200
Plancksche Konstante 28
Polarisation 43, 306
Polarisation, positive 352
Polarisierbare Elemente . . . 171
Polaritätspotential 305
Potentialbildung an den Elektroden 300
Potentialdifferenz, Definition . 12
Potentialvermittler 303
Pseudosäuren 90, 91

Quecksilberverfahren 78

Seite

R 53
$\frac{R}{F}$ 189
Radioaktive Stoffe, Chemische Wirkung ihrer Strahlen 32, 356 u. f.
Radioelemente, elektrolytische Trennung 347
Radioelemente, Spannungsreihe 267
Raffination der Metalle . . . 196
Reaktionsfähigkeit der Elektrolyte 134
Reduktionsketten 270
Reduktionsvorgänge 286
Reibungswiderstand, elektrolytischer 115
Reststrom 335

Sättigungsstrom 26
Salze, feste, Leitfähigkeit . . 154
Salzdämpfe, Leitfähigkeit . . 158
Schmelzen, Leitfähigkeit . . . 151
Schwere, Einfluß auf elektrolytische Erscheinungen . . 200
Siliziumkarbid, Darstellung . 24
Solvatation siehe Hydratation.
Spannung, Definition 12
Spannungsgesetz . . 36, 229, 239
Spannungsreihe . . . 36, 263, 267
Stickoxydgewinnung aus der Luft 24, 31
Stromdichte, Definition . . . 171
Stromliefernder Vorgang, Feststellung 274
Stromspannungskurve 27, 313, 345
Stromstärke, Begriff 5
Superpositionsprinzip 226

Tastelektrode 308
Temperaturkoeffizient d. Leitfähigkeit 122
Thermoketten 235
Thomsonsche Regel 180
Titrieren, Verwendung des Elektrometers beim 217
Tropfelektrode 250

Überführungserscheinungen, technische Wichtigkeit der . 76
Überführungszahl, Definition . 63
Überführungszahlen, Tabelle . 79
Überführungszahl, Weg zur Berechnung 220
Übergangswiderstand 43

	Seite
Übersättigte Lösungen, Leitfähigkeit	122
Überspannung	334 u. f.
Umkehrbare und nicht umkehrbare Ketten	170
Umwandlung v. Wechselstrom in Gleichstrom	161
Umwandlungselement	280
Umwandlungspunkt, Bestimmung	280
Unipolare Leitung	159
Unpolarisierbare Elemente	171
Valenzelektronen	15
Ventilzellen	161
Verdünnungsgesetz v. Ostwald	116
Volt, Definition	6
Voltaeffekt und lichtelektrische Empfindlichkeit	240
Voltameter	45
Voltasche Säule	37
Wärmeäquivalent, elektrisches	18
Wärmeäquivalent, mechanisches	3
Wärmetheorem, von Nernst	181
Wanderung der Ionen	58
Wanderung von suspendierten Teilchen und Kolloiden	163
Wanderungsgeschwindigkeit, Beziehung zu andern Eigenschaften	105
Wanderungsgeschwindigkeit, Definition	64
Wanderungsgeschwindigkeiten, Tabelle	87
Wasser, Dissoziationsgrad, Leitfähigkeit u. Konstitution	120, 216
Wasserstoffelektrode, Umkehrbarkeit der	202
Wasserstoff-Sauerstoffkette	282, 339
Wasserstoffsuperoxyd, elektromotorisches Verhalten	290
Wasserzersetzung, primäre und sekundäre	340, 344
Watt	20
Wechselstromelektrolyse	354 u. f.
Westonelement	170
Widerstand, Begriff d. elektr.	5
Widerstandskapazität	96
Zersetzungswerte	327
Zersetzungswerte u. Löslichkeit	353
Zustandsgleichung für Gase und gelöste Stoffe	53
Zwitterelemente	304
Zwitterionen	75

COUNTWAY LIBRARY
3 2044 114 320 898

COUNTWAY LIBRARY
3 2044 114 320 898
HD